

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RÚBIA MARTIGNAGO MARIATH

COMPARAÇÃO DAS CAPACIDADES DE REMOÇÃO DE COMPOSTOS
SULFURADOS E NITROGENADOS DO ÓLEO DIESEL ATRAVÉS DA ADSORÇÃO
POR CARVÕES ATIVADOS IMPREGNADOS COM CLORETO DE COBRE.

Curitiba
2014

RÚBIA MARTIGNAGO MARIATH

COMPARAÇÃO DAS CAPACIDADES DE REMOÇÃO DE COMPOSTOS
SULFURADOS E NITROGENADOS DO ÓLEO DIESEL ATRAVÉS DA ADSORÇÃO
POR CARVÕES ATIVADOS IMPREGNADOS COM CLORETO DE COBRE.

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto

Curitiba
2014

M333c

Mariath, Rúbia Martignago

Comparação das capacidades de remoção de compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel através da adsorção por carvões ativados impregnados com cloreto de cobre / Rúbia Martignago Mariath. – Curitiba, 2014.

114f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, 2014.

Orientador: Carlos Itsuo Yamamoto.

Bibliografia: p. 109-114.

1. Combustíveis diesel. 2. Compostos orgânicos - Enxofre. 3. Compostos orgânicos - Nitrogênio. 4. Carbono ativado - Adsorção. I. Universidade Federal do Paraná. II. Yamamoto, Carlos Itsuo. III. Título.

CDD: 660.284235




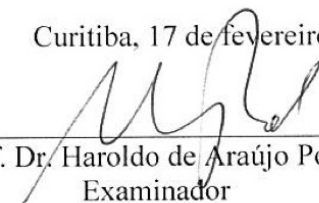
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia


RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos dezessete dias do mês de fevereiro de 2014, no Auditório 2 da Engenharia Química - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.^a Dr.^a Ana Sofia Clímaco Monteiro de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima sexagésima defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto (UFPR), Haroldo de Araújo Ponte (UFPR), Edesio Luiz Simionatto (FURB). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **RUBIA MARTIGNAGO MARIATH** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“COMPARAÇÃO DAS CAPACIDADES DE REMOÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS E NITROGENADOS DO ÓLEO DIESEL ATRAVÉS DA ADSORÇÃO POR CARVÕES ATIVADOS IMPREGNADOS COM CLORETO DE COBRE”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 17 de fevereiro de 2014.


Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto
Orientador


Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte
Examinador


Prof. Dr. Edesio Luiz Simionatto
Examinador

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente por todos que me ajudaram a chegar até a conclusão desse trabalho.

Principalmente eu gostaria de agradecer ao meu pai, por todo o apoio, conselhos, ideias, incentivo, não só durante o mestrado, mas por toda a minha vida. E também a minha mãe por estar sempre ao meu lado me dando carinho e atenção, tentando entender e ajudar nos momentos difíceis.

Lucas muito obrigado por todo seu apoio, ele foi muito importante pra que eu pudesse chegar ao final desta etapa. Me incentivou e compreendeu algumas madrugadas em claro e finais de semana trabalhando.

Aos professores da UFPR que estavam à disposição para esclarecer dúvidas e discutir os resultados.

Ao Professor Carlos Itsuo Yamamoto pela orientação.

A Lilian Côcco por ajudar no desenvolvimento da cronologia dos experimentos e na discussão dos resultados.

Ao Lacaut pela estrutura e equipamentos fundamentais para a realização desse trabalho.

Aos meus amigos do laboratório que sempre me deram força e me apoiaram na execução das atividades no laboratório: Karine, Caroline, Silvio, Eluir Mitsuka, Cristina e Ivânia.

A Capes pelo apoio financeiro.

A Petrobrás também pelo apoio financeiro do projeto e fornecimento do óleo diesel utilizado nesse trabalho.

RESUMO

O grande consumo de combustíveis fósseis tem sido alvo de grande preocupação pela emissão dos poluentes no meio ambiente, principalmente os compostos orgânicos. Como no Brasil o setor de transporte é o mais utiliza óleo diesel, seu alto consumo é o principal foco de muitos estudos, devido à emissão de óxidos de enxofre (SO_x) e nitrogênio (NO_x) através da sua combustão. Estes compostos são prejudiciais a saúde humana e ao meio ambiente. O processo utilizado hoje para remoção destes compostos do óleo diesel é a hidrodessulfurização (HDS), porém utiliza alta pressão e temperatura de operação, causando grande consumo de energia. Como alternativa ao HDS, a dessulfurização por adsorção tem sido estudada por mostrar eficiência na remoção dos compostos sulfurados, além de trabalhar com pressão atmosférica e temperatura ambiente. O adsorvente utilizado para este processo foi o carvão ativado, pois possui boa capacidade de adsorção em função da sua área superficial e volume de poros bem distribuídos, além dos grupos funcionais presentes em sua superfície que também auxiliam na remoção, tanto dos compostos sulfurados como dos nitrogenados. Além disso, realizou-se a impregnação do carvão com uma solução de CuCl₂ para aumentar a capacidade adsorptiva do material. Porém, como no mercado existem lotes e granulometrias de carvões diferentes, é necessário a verificação da relação entre estes lotes e suas capacidades adsorptivas. Dois tipos de carvões foram testados, o CAC2 e o CAC3, em dois lotes diferentes de produção. A comparação foi realizada com os carvões puros e impregnados em relação a adsorção do diesel comercial S2500 proveniente da carga do HDS. Os carvões que apresentaram melhor desempenho foram o CAC2 e o CAC3 do 2º lote de produção, que foram utilizados para realização da cinética de adsorção. Através das análises, o carvão que apresentou melhor capacidade de remoção, principalmente para os compostos nitrogenados, foi o carvão CAC3 do 2º lote. Então, buscou-se a otimização da concentração da solução de impregnação. Através de análise estatística, foi verificado que a redução da concentração de 0,52 M para 0,42 M não acarretaria alteração na capacidade de adsorção do carvão. Com isto, foi realizado o estudo comparativo dos dois lotes de produção do CAC3 em relação a variação da concentração da solução de impregnação em coluna de leito fixo. Neste estudo ficou evidenciado que a relação entre a área superficial e o volume de poros do carvão possuem grande influência na sua capacidade adsorptiva. O carvão CAC3 do 1º lote, impregnado com a solução 0,52 M demonstrou melhor desempenho na remoção dos compostos sulfurados. E o CAC3 do 2º lote impregnado também com a 0,52 M, obteve o melhor desempenho na remoção dos compostos nitrogenados, pois estes carvões obtiveram maior tempo até a sua saturação.

Palavras Chave: coluna de leito fixo, adsorção, impregnação, carvão ativado, dessulfurização, denitrogenação.

ABSTRACT

The large consumption of fossil fuels has been the great concern for the emission of pollutants into the environment, mainly organic compounds. Because in Brazil, the transportation sector is the most used, high consumption of diesel is the main focus of many studies due to emissions of sulfur oxides (SO_x) and nitrogen (NO_x) by its combustion. These compounds are harmful to human health because they are causing acid rain. The process used today to remove these compounds from diesel oil is the hydrodesulfurization (HDS), but uses high pressure and operating temperature, which causes large energy consumption. As an alternative to HDS, the desulfurization by adsorption has been studied, because show efficiency in the removal of sulfur compounds, in addition, the adsorption work with atmospheric pressure and room temperature. The adsorption process was used in this study with activated carbon as the adsorbent, because it has good adsorption capacity as a function of its surface area and pore volume of well spread, beyond the functional groups present on their surface, which also assists in the removal of both, sulfur and nitrogen compounds. In addition, there was the impregnation of the coal with a solution of CuCl₂ to increase the adsorption capacity of the material. However, there are lots of different coals and different particle sizes, because of that verifying the relationship between lots of carbon and its adsorptive capacity is necessary. Two batches of coals have been tested, the CAC2 and CAC3, in two different production batches. The comparison was conducted with pure carbon and impregnated with regard to adsorption of commercial diesel, S2500, from the HDS load. The coals that performed best were the CAC2 and the CAC3 of the second batch, which were used to perform the adsorption kinetics with the pure and impregnated carbons. Chemical analysis showed the best coal removal capacity, especially for nitrogen compounds, and the best coal was the CAC3 of the second batch. So, we sought to optimize the concentration of the solution used for impregnation, which through statistical analysis, it was found that reducing the concentration of 0,52 M to 0,42 M does not lead to change in the adsorption capacity of the coal. Thus the comparative study of the two production batches of CAC3 was conducted in relation to the variation in the concentration of impregnation solution in fixed-bed column. This study showed that the relationship between the surface area and pore volume of the coal have a major influence on its adsorption capacity. The coal CAC3 of the first batch, for the concentration of 0,52 M, demonstrated better performance in removing sulfur, and the CAC3 of the second batch impregnated with 0,52 M solution has the best capacity to removed nitrogen compounds, since they have the longer time to the saturation.

Keywords: fixed bed, adsorption, impregnation, activated carbon, desulfurization, denitrogenation.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – COMPOSTOS SULFURADOS: (A) BT, (B) DBT, (C) 4-MDBT E (D) 4,6-DMDBT	27
FIGURA 2 - ESTRUTURA QUÍMICA DO (a) CARBAZOL E DO (b) DIBENZOTIOFENO.....	28
FIGURA 3 - OXIDAÇÃO DO DBT PARA SULFONA.....	32
FIGURA 4 - PROCESSO ENZIMÁTICO DO DIBENZOTIOFENO	35
FIGURA 5 - PROCESSO ENZIMÁTICO DA BIODISSULFURIZAÇÃO ESPECÍFICA DO DIBENZOTIOFENO.....	36
FIGURA 6 - MECANISMO DE REDUÇÃO DO Cu^{+} E Pd^0 EM CARVÃO ATIVADO	43
FIGURA 7 - GRÁFICO DEMONSTRATIVO DAS CURVAS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	44
FIGURA 8: EXEMPLO DE CURVA DE RUPTURA EM UMA COLUNA DE ADSORÇÃO.....	47
FIGURA 9: (a) CARVÃO PURO COM CURVA DE RUPTURA RÁPIDA E (b) CARVÃO IMPREGNADO COM CURVA DE RUPTURA LENTA.	47
FIGURA 10: CURVA DE RUPTURA MOSTRANDO O T^*	48
FIGURA 11 – MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV) DA MARCA JEOL, MODELO JSM 6360-LV.....	52
FIGURA 12 – AMOSTRAS DOS CARVÕES NOS SUPORTES USADOS PARA LEITURA NO MEV.....	53
FIGURA 13 - BALANÇA ANALÍTICA CALIBRADA UTILIZADA NOS EXPERIMENTOS EM BATELADA	54
FIGURA 14 - ESTUDA DE AQUECIMENTO DA MARCA MARCONI, MODELO MA 035/1	54
FIGURA 15 - INCUBADORA TIPO SHAKER DE MARCA MARCONI, MODELO MA 410.....	55
FIGURA 16 - ANALISADOR DE ENXOFRE E NITROGÊNIO DA MARCA ELEMENTAR, MODELO TRACE SN CUBE	56
FIGURA 17 - SISTEMA DA COLUNA DE LEITO FIXO DE BANCADA IDENTIFICANDO OS COMPONENTES DO SISTEMA.....	57

FIGURA 18 - (a) SUPORTE DA BASE DA COLUNA DE LEITO FIXO E (b) SUPORTE DO TOPO DA COLUNA.....	57
FIGURA 19 - CARVÃO ATIVADO CAC2 PURO DOS DOIS LOTES DE PRODUÇÃO, (a) 1º LOTE E (b) 2º LOTE.	68
FIGURA 20 - CARVÃO ATIVADO CAC2 IMPREGNADO COM CuCl_2 DO 1º LOTE USANDO (a) A TÉCNICA DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS E (b) DOS ELÉTRONS SECUNDÁRIOS.....	69
FIGURA 21 - GRÁFICO DA ANÁLISE DE EDS DO CARVÃO ATIVADO CAC2Cu DO 2º LOTE.....	70
FIGURA 22 - CARVÃO ATIVADO CAC2 IMPREGNADO COM CuCl_2 DO 2º LOTE USANDO (a) A TÉCNICA DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS E (b) DO ELÉTRONS SECUNDÁRIOS.....	71
FIGURA 23 - CARVÃO ATIVADO CAC3 PURO DO (a) 1º LOTE DE PRODUÇÃO E (b) DO 2º LOTE.	72
FIGURA 24 - CARVÃO ATIVADO CAC3 IMPREGNADO COM CuCl_2 DO 1º LOTE USANDO (a) A TÉCNICA DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS E (b) DOS ELÉTRONS SECUNDÁRIOS.....	73
FIGURA 25 - CARVÃO ATIVADO CAC3 IMPREGNADO COM CuCl_2 DO 2º LOTE USANDO (a) A TÉCNICA DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS E (b) DOS ELÉTRONS SECUNDÁRIOS.....	74
FIGURA 26 – GRÁFICO DA COMPARAÇÃO DO CAC2 DO 1º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA A REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500	79
FIGURA 27 - GRÁFICO DA COMPARAÇÃO DO CAC2 DO 2º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA A REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500	80
FIGURA 28 - GRÁFICO DA COMPARAÇÃO DO CAC2 IMPREGNADO DO 1º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA A REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500	80
FIGURA 29 - GRÁFICO DA COMPARAÇÃO DO CAC2 IMPREGNADO DO 2º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA A REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500	81
FIGURA 30 - GRÁFICO DA COMPARAÇÃO DO CAC3 DO 1º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA A REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500	81
FIGURA 31 - GRÁFICO DA COMPARAÇÃO DO CAC3 DO 2º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA A REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500	82

FIGURA 32 - GRÁFICO DA COMPARAÇÃO DO CAC3 IMPREGNADO DO 1º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA A REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500	82
FIGURA 33 - GRÁFICO DA COMPARAÇÃO DO CAC2 DO 1º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA A REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500	83
FIGURA 34 - GRÁFICO DA COMPARAÇÃO DO CAC2 DO 2º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA A REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500	84
FIGURA 35 - GRÁFICO DA COMPARAÇÃO DO CAC2 IMPREGNADO DO 1º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA A REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500	85
FIGURA 36 - GRÁFICO DA COMPARAÇÃO DO CAC2 IMPREGNADO DO 2º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA A REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500	85
FIGURA 37 - GRÁFICO DA COMPARAÇÃO DO CAC3 DO 1º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA A REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500	86
FIGURA 38 - GRÁFICO DA COMPARAÇÃO DO CAC3 DO 2º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA A REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500	86
FIGURA 39 - GRÁFICO DA COMPARAÇÃO DO CAC3 IMPREGNADO DO 1º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA A REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500	87
FIGURA 40 - CURVA DE ADSORÇÃO DE ENXOFRE (S) E NITROGÊNIO (N) REMOVIDOS DO CARVÃO CAC2 PURO NAS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C UTILIZANDO DIESEL S2500	88
FIGURA 41 - CURVA DE ADSORÇÃO DE ENXOFRE (S) E NITROGÊNIO (N) REMOVIDOS PELO CAC2 IMPREGNADO COM COBRE NAS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C PARA O DIESEL S2500	89
FIGURA 42 - CURVAS DE ADSORÇÃO DE ENXOFRE (S) E NITROGÊNIO (N) REMOVIDAS PELO CAC2 PURO E IMPREGNADO NAS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C PARA O DIESEL S2500	90

FIGURA 43 - CURVA DE ADSORÇÃO DE ENXOFRE (S) E NITROGÊNIO (N) REMOVIDO PELO CARVÃO CAC3 PURO NAS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C PARA DIESEL S2500 EM RELAÇÃO AO TEMPO.....	91
FIGURA 44 - CURVAS DE ADSORÇÃO DE ENXOFRE (S) E NITROGÊNIO (N) REMOVIDAS PELO CAC3 IMPREGNADO COM COBRE NAS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C PARA O DIESEL S2500.	92
FIGURA 45 - CURVAS DE ADSORÇÃO DE ENXOFRE (S) E NITROGÊNIO (N) REMOVIDOS PELO CAC3 PURO E IMPREGNADO NAS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C PARA O DIESEL S2500.	93
FIGURA 46 – GRÁFICO COMPARATIVO DA CONCENTRAÇÃO 0,22 M EM RELAÇÃO AS DEMAIS PARA ADSORÇÃO DE ENXOFRE NO DIESEL S2500	96
FIGURA 47 – GRÁFICO COMPARATIVO DA CONCENTRAÇÃO 0,32 M EM RELAÇÃO AS DEMAIS PARA ADSORÇÃO DE ENXOFRE NO DIESEL S2500	96
FIGURA 48 – GRÁFICO COMPARATIVO DA CONCENTRAÇÃO 0,42 M EM RELAÇÃO A CONCENTRAÇÃO DE 0,52 M PARA ADSORÇÃO DE ENXOFRE NO DIESEL S2500	97
FIGURA 49 – GRÁFICO COMPARATIVO DA CONCENTRAÇÃO 0,22 M EM RELAÇÃO AS DEMAIS PARA ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO NO DIESEL S2500	97
FIGURA 50 – GRÁFICO COMPARATIVO DA CONCENTRAÇÃO 0,32 M EM RELAÇÃO AS DEMAIS PARA ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO NO DIESEL S2500	98
FIGURA 51 – GRÁFICO COMPARATIVO DA CONCENTRAÇÃO 0,42 M EM RELAÇÃO A CONCENTRAÇÃO DE 0,52 M PARA ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO NO DIESEL S2500.....	98
FIGURA 52 - CURVAS DE RUPTURA DO CARVÃO CAC3Cu DO 1º E DO 2º LOTE IMPREGNADOS COM A SOLUÇÃO DE 0,42 M PARA ADSORÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500.....	100
FIGURA 53 - CURVAS DE RUPTURA DO CARVÃO CAC3Cu DO 1º E DO 2º LOTE IMPREGNADOS COM A SOLUÇÃO DE 0,52 M PARA ADSORÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500.....	102
FIGURA 54 - CURVAS DE RUPTURA PARA O CARVÃO CAC3 DO 1º E 2º LOTE IMPREGNADOS COM A SOLUÇÃO DE 0,42 M PARA ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500, COM O DETALHE DOS PONTOS INICIAIS DAS CURVAS.....	105

FIGURA 55 - CURVAS DE RUPTURA PARA O CARVÃO CAC3 DO 1º E 2º LOTE IMPREGNADOS COM A SOLUÇÃO DE 0,52 M PARA ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500.....	106
---	-----

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO DIESEL X DESEMPENHO.....	23
TABELA 2 - ESPECIFICAÇÕES DOS TIPOS DE ÓLEO DIESEL RODOVIÁRIO....	25
TABELA 3 - CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES EM RELAÇÃO AO DIÂMETRO, VOLUME E ÁREA SUPERFICIAL DOS POROS.....	37
TABELA 4 - EQUAÇÕES DA RELAÇÃO ENTRE A VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO ADSORVENTE COM O FLUIDO NOS TRÊS TIPOS DE CURVA DE EQUILÍBRIO	44
TABELA 5 – CARACTERIZAÇÃO DOS LOTES E DOS TIPOS DE CARVÕES ATIVADOS	49
TABELA 6 - ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS PARA O DIESEL COMERCIAL S250051	
TABELA 7 - CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DA COLUNA DE LEITO FIXO PARA OS COMPOSTOS SULFURADOS E NITROGENADOS	63
TABELA 8 - CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES CAC2 E CAC3 PUROS E IMPREGNADOS PARA OS DOIS LOTES	66
TABELA 9 - DADOS DAS QUANTIDADES DE ENXOFRE RESTANTES NO DIESEL S250 APÓS ADSORÇÃO NAS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C E O CÁLCULO DA MÉDIA E DESVIO PADRÃO DOS DADOS	75
TABELA 10 - DADOS DAS QUANTIDADES RESTANTES DE ENXOFRE E NITROGÊNIO NO DIESEL S2500 APÓS ADSORÇÃO DO CARVÃO CAC2 PURO E IMPREGNADO DOS DOIS LOTES DE PRODUÇÃO	76
TABELA 11 - DADOS DAS QUANTIDADES RESTANTES DE ENXOFRE E NITROGÊNIO NO DIESEL S2500 APÓS ADSORÇÃO DO CARVÃO CAC3 PURO E IMPREGNADO DOS DOIS LOTES DE PRODUÇÃO	77
TABELA 12 - TESTE TUKEY DO CAC2 DO 1º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500.....	78
TABELA 13 - TESTE TUKEY DO CAC2 DO 2º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500.....	79
TABELA 14 - TESTE TUKEY DO CAC2 IMPREGNADO COM COBRE DO 1º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500	80

TABELA 15 - TESTE TUKEY DO CAC2 IMPREGNADO COM COBRE DO 2º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500	81
TABELA 16 - TESTE TUKEY DO CAC3 DO 1º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500	81
TABELA 17 - TESTE TUKEY DO CAC3 DO 2º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500	82
TABELA 18 - TESTE TUKEY DO CAC3 IMPREGNADO COM COBRE DO 1º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500	82
TABELA 19 - TESTE TUKEY DO CAC2 DO 1º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500	83
TABELA 20 - TESTE TUKEY DO CAC2 DO 2º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500	84
TABELA 21 - TESTE TUKEY DO CAC2 IMPREGNADO COM COBRE DO 1º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500	84
TABELA 22 - TESTE TUKEY DO CAC2 IMPREGNADO COM COBRE DO 2º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500	85
TABELA 23 - TESTE TUKEY DO CAC3 DO 1º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500	85
TABELA 24 - TESTE TUKEY DO CAC3 DO 2º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500	86
TABELA 25 - TESTE TUKEY DO CAC3 IMPREGNADO COM COBRE DO 1º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500	86
TABELA 26 - QUANTIDADE DE ENXOFRE E NITROGÊNIO RESTANTE NO DIESEL S2500 APÓS ADSORÇÃO DO CAC3 DO 2º LOTE IMPREGNADO NAS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CuCl_2 NA TEMPERATURA DE 40 °C	95
TABELA 27 - TESTE TUKEY COMPARANDO A CONCENTRAÇÃO DE 0,22 M EM RELAÇÃO AS DEMAIS PARA A ADSORÇÃO DE ENXOFRE NO DIESEL S2500	95
TABELA 28 - TESTE TUKEY COMPARANDO A CONCENTRAÇÃO DE 0,32 M EM RELAÇÃO AS DEMAIS PARA A ADSORÇÃO DE ENXOFRE NO DIESEL S2500	96

TABELA 29 - TESTE TUKEY COMPARANDO A CONCENTRAÇÃO DE 0,42 M EM RELAÇÃO A CONCENTRAÇÃO DE 0,52 M PARA A ADSORÇÃO DE ENXOFRE NO DIESEL S2500	96
TABELA 30 - TESTE TUKEY COMPARANDO A CONCENTRAÇÃO DE 0,22 M EM RELAÇÃO AS DEMAIS PARA A ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO NO DIESEL S2500	97
TABELA 31 - TESTE TUKEY COMPARANDO A CONCENTRAÇÃO DE 0,32 M EM RELAÇÃO AS DEMAIS PARA A ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO NO DIESEL S2500	97
TABELA 32 - TESTE TUKEY COMPARANDO A CONCENTRAÇÃO DE 0,42 M EM RELAÇÃO A CONCENTRAÇÃO DE 0,52 M PARA A ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO NO DIESEL S2500	98
TABELA 33 - MASSA ESPECÍFICA REAL PARA O CARVÃO CAC3 DO 1º E DO 2º LOTE IMPREGNADOS COM AS SOLUÇÕES 0,52 M E 0,42 M.....	99
TABELA 34 - CAPACIDADES ADSORTIVAS DOS CARVÕES CAC3Cu DO 1º E DO 2º LOTE IMPREGNADOS COM A SOLUÇÃO 0,42 M DE CuCl ₂ PARA A REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500.....	101
TABELA 35 - CAPACIDADES ADSORTIVAS DOS CARVÕES CAC3Cu DO 1º E DO 2º LOTE IMPREGNADOS COM A SOLUÇÃO 0,52 M DE CuCl ₂ PARA A REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500.....	103
TABELA 36 - CAPACIDADES ADSORTIVAS DOS CARVÕES COM OS TEMPOS DE SATURAÇÃO DO CAC3Cu DO 1º E DO 2º LOTE IMPREGNADOS COM AS SOLUÇÕES 0,42 M E 0,52 M DE CuCl ₂ PARA A REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500	104
TABELA 37 - CAPACIDADES ADSORTIVAS DOS CARVÕES CAC3CU DO 1º E DO 2º LOTE IMPREGNADOS COM A SOLUÇÃO 0,42 M DE CUCL ₂ PARA A REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500	105
TABELA 38 - CAPACIDADES ADSORTIVAS DOS CARVÕES CAC3CU DO 1º E DO 2º LOTE IMPREGNADOS COM A SOLUÇÃO 0,52 M DE CUCL ₂ PARA A REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500.....	107
TABELA 39 - CAPACIDADES ADSORTIVAS DOS CARVÕES COM OS TEMPOS DE SATURAÇÃO DO CAC3Cu DO 1º E DO 2º LOTE IMPREGNADOS COM AS SOLUÇÕES 0,42 M E 0,52 M DE CuCl ₂ PARA A REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500	108

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	19
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 - ÓLEO DIESEL	22
2.2.1 - Características do óleo diesel	22
2.2.2 - Teor de Enxofre	24
2.2.3 - Tipos de óleo diesel	24
2.2 – COMPOSTOS SULFURADOS	26
2.3 – COMPOSTOS NITROGENADOS	28
2.4 – PROCESSOS DE DESSULFURIZAÇÃO E DENITROGENAÇÃO DO ÓLEO DIESEL	29
2.4.1 - Hidrodessulfurização (HDS)	29
2.4.2 - Hidrodenitrogenação (HDN)	30
2.6 - ALTERNATIVAS PARA DESSULFURIZAÇÃO	31
2.6.1 - Dessulfurização oxidativa (ODS)	31
2.6.2 - Adsorção	32
2.6.3 – Biodessulfurização	34
2.7 – ADSORVENTES	37
2.7.1 - Carvão Ativado	37
2.7.2 – Sílica Gel	39
2.7.3 – Alumina	40
2.7.4 – Estruturas orgânicas metálicas (MOF)	41
2.7.5 – Zeólitas	42
2.8 – IMPREGNAÇÃO	42
2.9 – COLUNA DE ADSORÇÃO	44
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1. MATERIAIS	49
3.1.1. Carvão Ativado	49
3.1.2. Diesel Comercial	50
3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS	51
3.2.1. Análise pelo método B.E.T.	51
3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	52
3.3. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS	53
3.3.1. Balança Analítica	53

3.3.2. Estufa de Aquecimento	54
3.3.3. Incubadora tipo Shaker	55
3.3.4. Analisador de Enxofre e Nitrogênio	55
3.4. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA COLUNA DE LEITO FIXO	56
3.4.1. Calibração dos equipamentos	58
3.5. ENSAIOS EM BATELADA	58
3.5.1. Impregnação com CuCl_2	59
3.5.2. Influência da temperatura	59
3.5.3. Diferença de lotes de carvões ativados	59
3.5.4. Cinética de Adsorção	60
3.5.5. Otimização da concentração da solução de CuCl_2	61
3.6. COLUNA DE LEITO FIXO	61
3.6.1. Determinação da massa específica real do carvão	62
3.6.2. Processo de adsorção em leito fixo	62
3.6.3. Análise das curvas de ruptura	64
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS	66
4.1.1. Análise pelo método B.E.T.	66
4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	67
4.2. ENSAIOS EM BATELADA	75
4.2.1. Influência da temperatura	75
4.2.2. Diferença de Lotes	76
4.3. CINÉTICA DE ADSORÇÃO	87
4.3.1. Carvão Ativado CAC2	88
4.3.1.1. CARVÃO CAC2 DO 2º LOTE PURO	88
4.3.1.2. CARVÃO CAC2 DO 2º LOTE IMPREGNADO COM COBRE	89
4.3.1.3. Comparação entre o carvão CAC2 puro e impregnado	90
4.3.2. Carvão Ativado CAC3	91
4.3.2.1. CARVÃO CAC3 DO 2º LOTE PURO	91
4.3.2.2. CARVÃO CAC3 IMPREGNADO COM COBRE	92
4.3.2.3. Comparação entre o carvão CAC3 puro e impregnado	93
4.4. OTIMIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CuCl_2	94
4.5. COLUNA DE LEITO FIXO	98

4.5.1. Cálculo da massa específica real	99
4.5.2. Análise das curvas de Ruptura para o enxofre.....	100
4.5.2.1. CARVÕES CAC3 DO 1º E 2º LOTE IMPREGNADOS COM A SOLUÇÃO 0,42 M DE CuCl_2	100
4.5.2.2. CARVÕES CAC3 DO 1º E 2º LOTE IMPREGNADOS COM A SOLUÇÃO 0,52 M DE CuCl_2	102
4.5.2.3. COMPARAÇÃO ENTRE O CAC3 DO 1º E DO 2º LOTE IMPREGNADOS COM AS SOLUÇÕES 0,42 M E	
4.5.3. Análise das curvas de ruptura para o nitrogênio	104
4.5.3.1. CARVÕES CAC3 DO 1º E 2º LOTE IMPREGNADOS COM A SOLUÇÃO 0,42 M DE CuCl_2	104
4.5.3.2. CARVÕES CAC3 DO 1º E 2º LOTE IMPREGNADOS COM A SOLUÇÃO 0,52 M DE CuCl_2	106
5 - CONCLUSÃO	109
6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	111
REFERÊNCIAS.....	112

1 - INTRODUÇÃO

No Brasil, segundo relatório do setor de minas e energia de 2013, tendo como base o ano de 2012, o consumo total de óleo Diesel foi de 57.704 m³. Deste consumo, 44.962 m³ provém do setor de transportes (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2013). Devido à grande quantidade de óleo diesel usada, principalmente no setor de transportes, há uma grande preocupação com a emissão de contaminantes atmosféricos, tanto no Brasil como no mundo. Em especial no caso do óleo diesel, os compostos sulfurados e nitrogenados presentes em sua composição, quando ocorre a combustão, formam óxido de enxofre (SO_x) e óxido de nitrogênio (NO_x). Estes compostos são os grandes responsáveis pela formação de chuva ácida, corrosão dos motores, redução de eficiência dos catalisadores e problemas de saúde da população.

Em busca da redução destes poluentes, os órgãos ambientais de diversos países regulamentaram novos limites de compostos sulfurados na composição do óleo diesel. O PROCONVE (Programa de Controle De Emissões Atmosféricas) foi criado para definir os limites de emissões de veículos, tendo como classificação “L” para veículos leves e “P” para veículos pesados. Pela resolução CONAMA nº 415/2009, estabeleceu-se a implementação da nova fase do programa (PROCONVE L-6) para a redução do teor de enxofre do óleo diesel para no máximo 10 ppm até o início de 2013. A Petrobras, juntamente com a ANP (Agência Nacional do Petróleo) e a ANFAVEA (Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores), buscam novas tecnologias para atender as novas exigências sem aumento significativo no preço dos combustíveis ou alteração de suas propriedades.

A principal técnica utilizada hoje pela Petrobras para remoção de enxofre do óleo diesel é a hidrodessulfurização (HDS), porém este processo possui algumas desvantagens, como a operação em altas temperaturas (300-400 °C) e elevadas pressões (20-100 atm de H₂). Este processo também tem pouca eficiência na remoção dos compostos sulfurados refratários, como benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). A remoção destes compostos ocorre de forma lenta, e como as suas quantidades iniciais no óleo diesel são grandes,

para se atingir o limite de enxofre estabelecido, a Petrobrás possui certa dificuldade de produzir um grande volume de óleo diesel que supra o consumo no país. Com isto, é necessário realizar a importação deste combustível para cumprir a demanda. Devido a estes fatores, a busca por processos de dessulfurização que possam remover estes compostos com mais facilidade, e que trabalhem com condições de temperatura e pressão mais favoráveis, vem sendo estudados.

Uma das técnicas mais estudadas por grupos de pesquisa como alternativa ao processo HDS, para reduzir a sua severidade e aumentar a produtividade das unidades industriais, é a dessulfurização por adsorção utilizando o carvão ativado como catalisador. Este processo apresenta eficiência para a remoção dos compostos sulfurados e nitrogenados e as suas condições de operação são mais brandas, pois pode ser conduzido com pressão atmosférica e temperaturas ambientes. Por se estar em uma região em que a produção de carvão ativado é privilegiada, sua utilização como adsorvente é favorecida. Além disto, o carvão possui boa capacidade de adsorção devido à sua área superficial, seu volume de poros bem distribuídos e por ter grupos funcionais espalhados pela superfície que facilitam a remoção de compostos sulfurados e nitrogenados.

Neste sentido, o objetivo principal deste estudo é verificar a capacidade adsorptiva do carvão ativado impregnado por cobre em coluna de leito fixo. Com a adsorção em leito fixo busca-se um pré tratamento do diesel para remover, principalmente, os compostos nitrogenados, inibidores da adsorção dos compostos sulfurados, no intuito de melhorar a capacidade produtiva e amenizar as condições de operação do processo de HDS.

Para alcançar este objetivo, algumas etapas investigativas a respeito das características dos carvões ativados comerciais utilizados neste estudo foram necessárias, a saber:

- Influência da temperatura de adsorção;
- Caracterização dos lotes de carvões ativados puros e após a impregnação;
- Cinética de adsorção dos carvões puros e impregnados;

- Otimização da concentração da solução de cloreto de cobre utilizada na impregnação dos carvões;
- Obtenção das curvas de ruptura para o diesel comercial, utilizando o melhor carvão para comparar a melhor concentração em relação à padrão utilizada nos testes.

Este trabalho foi estruturado em seis capítulos com a seguinte estrutura:

- Capítulo 2 – Revisão bibliográfica: Será abordado a fundamentação teórica relacionada com a área de estudo. São apresentadas as principais características do óleo diesel, seus principais contaminantes, os compostos sulfurados e nitrogenados; os processos de dessulfurização e denitrogenação usados para remoção destes compostos; alternativas para a dessulfurização; os tipos de adsorventes utilizados para os processos alternativos; os processos de impregnação usados para aprimorar a capacidade de remoção dos compostos sulfurados e nitrogenados dos adsorventes e, por fim, o processo de adsorção em coluna de leito fixo.
- Capítulo 3 – Materiais e Métodos: Aborda os materiais e a descrição dos métodos utilizados nos ensaios experimentais deste trabalho.
- Capítulo 4 – Resultados e Discussões: Apresenta a discussão dos resultados obtidos através da etapa experimental.
- Capítulo 5 – Conclusão: Síntese dos resultados obtidos no capítulo 4, com as considerações finais.
- Capítulo 6 – Sugestões para trabalhos futuros: Sugestões de novas etapas para serem realizadas futuramente.
- Referências Bibliográficas: são apresentadas os artigos, dissertações, e outros materiais usados neste trabalho.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Óleo Diesel

A partir do refino do petróleo é possível obter o óleo bruto, matéria prima para a obtenção do óleo diesel. O composto é constituído basicamente por hidrocarbonetos, parafínicos, olefínicos e aromáticos (SILVERSTEIN, BASSLER e MORRILL, 1991). Sua composição também pode vir da mistura de nafta, querosene e gasóleo (CERAVOLO, 2012). Ele é constituído principalmente por átomos de carbono e hidrogênio, e em quantidades variadas de enxofre, nitrogênio e oxigênio, que são relacionados de acordo com as características de ignição e escoamento adequadas para o funcionamento dos motores diesel (PUNNOOSE, DUNN e EYRING, 2002).

O óleo diesel é empregado em diversos tipos de motores, tais como: automóveis, furgões, ônibus, caminhões, pequenas embarcações marítimas, máquinas de grande porte, locomotivas, navios e aplicações estacionárias (geradores elétricos, por exemplo). Conforme a demanda de diesel do mercado consumidor, a incorporação de frações de outros processos da refinaria pode ser necessária, visando o aumento do volume produzido (SPEIGHT, 2008).

2.2.1 - Características do óleo diesel

A seguir, na TABELA 1, apresentam-se as características do óleo diesel e o motivo pelo qual devem ser controladas.

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO DIESEL X DESEMPENHO

CARACTERÍSTICA	SIGNIFICADO	O QUE AFETA
Densidade	Massa contida em determinado volume	Potência, emissões, economia de combustível e transporte
Viscosidade	Tempo de escoamento do combustível em capilar padronizado	Atomização, lubrificação do sistema de injeção
Destilação	Faixa de temperatura de vaporização na pressão atmosférica	Potência, fumaça, depósitos no motor
Número de cetano	Qualidade de ignição	Fumaça, partida a frio, ruído, economia de combustível, emissões e lubricidade
Teor de enxofre	Enxofre total presente	Desgaste de cilindros e anéis, depósitos no motor, emissões
Resíduo de carbono	Tendência a formação de depósitos de carbono	Depósito de coque em partes do motor
Estabilidade a oxidação	Tendência a formação de borra, goma aderente e escurecimento	Estocagem, filtros, bicos injetores, bomba injetora
Cinzas	Conteúdo de material inorgânico (teor elevado indica existência de contaminação)	Acelera entupimento de filtros
Ponto de Fulgor	Temperatura mais baixa na qual o produto se vaporiza em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável com ar	Segurança, sistema de injeção tamponamento
Corrosividade ao cobre	Potencial de corrosividade dos produtos face a presença de enxofre e seus derivados	Vida útil dos tanques, linhas e partes internas do motor
Ponto de entupimento	Temperatura de início de cristalização de parafinas	Entupimento de filtro, escoamento do combustível
Água e sedimentos	Contaminação com água e impurezas	Entupimento de filtro, desgaste de bomba, desgaste do bico injetor, borra no tanque, corrosão, combustão

FONTE: SPEIGHT (2000)

2.2.2 - Teor de Enxofre

Indica a quantidade de enxofre presente no óleo. O enxofre é um elemento indesejável em qualquer combustível devido à ação corrosiva dos seus compostos, e também dos gases tóxicos, como SO_2 (Dióxido de enxofre) e SO_3 (Trióxido de enxofre), que são formados na combustão. O trióxido de enxofre, por exemplo, em presença de água forma o ácido sulfúrico (H_2SO_4) que é extremamente corrosivo, prejudicando as partes metálicas dos veículos, causando a chuva ácida e poluindo o meio ambiente (SPEIGHT, 2000).

Para se determinar o teor de enxofre é feito a queima de uma pequena quantidade da amostra em um equipamento específico. A queima transforma o enxofre em óxido, que é quantificado para se determinar a quantidade de enxofre total do óleo. Também é possível realizar a quantificação de enxofre através de raio-X, onde os átomos de enxofre absorvem energia de um comprimento de onda específico e na quantidade proporcional da concentração de enxofre no diesel (SILVERSTEIN, BASSLER e MORRILL, 1991).

Baixos teores de enxofre no óleo proporcionam menor desgaste de anéis e cilindros, bem como a redução de deposição e de particulados nestes equipamentos, e uma diminuição da produção de óxidos de enxofre (SPEIGHT, 2000).

2.2.3 - Tipos de óleo diesel

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), atualmente, pela Resolução ANP nº 50, tem especificado dois tipos de óleo diesel: A e B.

Tipo A – Óleo diesel usado em motores de ciclo diesel (ônibus, caminhões, carretas, etc.) de uso rodoviário. Ele se encontra em toda a região do Brasil e não possui adição de biodiesel. O óleo diesel pode conter dois teores de enxofre, 10 mg/kg (10 ppm) ou 500 mg/kg (500 ppm).

Tipo B – Possui a mesma aplicação do Tipo A, porém com adição de biodiesel. O óleo diesel também pode conter dois teores de enxofre, 10 mg/kg (10 ppm) ou 500 mg/kg (500 ppm).

Na TABELA 2 seguem as especificações para cada tipo de óleo diesel rodoviário.

TABELA 2 - ESPECIFICAÇÕES DOS TIPOS DE ÓLEO DIESEL RODOVIÁRIO

CARACTERÍSTICAS	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO ABNT	MÉTODO ASTM
		DIESEL TIPO A e B			
		S10	S500		
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas		14954	D4176
Cor	-	Vermelho (4)			
COR ASTM máximo	-	3,0		14483	D1500 D6045
Teor de biodiesel	% volume	Variação de $\pm 0,5\%$ do volume		15568	EN14078
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	-	-	D2622 D5453 D7039 D7212 D7220
			500	14533	D2622 D4294 D5453 D7039 D7220
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	815 a 850	815 a 865	7148 14065	D1298 D4052
Ponto de fulgor a 40 °C	°C	38		7974 14598	D56 D93 D3828
Viscosidade a 40 °C	mm ² /s	2,0 a 4,5	2,0 a 5,0	10441	D445
Destilação 10% vol. recuperados	°C	180 (mín)	-	9619	D86
Destilação 50% vol. recuperados	°C	245,0 a 295,0	245,0 a 310,0	9619	D86
Destilação 85% vol. recuperados, máx.	°C	-	360,0	9619	D86
Destilação 95% vol. recuperados, máx.	°C	370,0	-	9619	D86

Continua

FONTE: BRASIL, RESOLUÇÃO N° 65 (2011)

TABELA 2 - ESPECIFICAÇÕES DOS TIPOS DE ÓLEO DIESEL RODOVIÁRIO

Continuação e conclusão					
CARACTERÍSTICAS	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO ABNT	MÉTODO ASTM
		DIESEL TIPO A e B			
		S10	S500		
Corrosidade ao cobre, 3h a 50oC, máx	-	1	-	14359	D130
Resíduo carbono ramsbot-tom nos 10% finais da destilação, máx.	% massa	0,25		14318	D524
Cinzas, máx	% massa	0,010		9842	D482
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	% massa	11	-		D5186 D6591
Água e sedimentos, máx	% volume	0,05	-		D2709

FONTE: BRASIL, RESOLUÇÃO N° 65 (2011)

2.2 – Compostos sulfurados

Os compostos sulfurados podem variar em relação à sua polaridade e no comportamento cromatográfico devido às diferentes ligações que eles são capazes de realizar. Caracterizar estes compostos é importante porque eles podem gerar problemas nos equipamentos, tubulações, prejudicar a eficiência dos catalisadores e motores de automóveis, devido à sua conversão em óxido de enxofre (SO_x) pela combustão. Os gases que, combinados com a água geram ácido sulfúrico e sulfuroso, causam também a chuva ácida (CHANDRA, 2012).

Os compostos sulfurados possuem peso molecular baixo, pois normalmente não possuem mais que 15 átomos de carbono em sua estrutura. As distribuições do enxofre são diferentes nas frações com alto ponto de ebulição, e existe uma probabilidade de que quanto maior o peso molecular e a polaridade do composto mais de um heteroátomo irá existir. Os constituintes

destes compostos sulfurados podem ser classificados como tiois (R-SH), tiofenos (C_6H_5SH), sulfetos (R-S-R), disulfetos (R-S-S-R), benzotiofenos, dibenzotiofenos, benzonaftotiofenos e dibenzonaftotiofenos. A maioria dos compostos sulfurados encontrados são compostos por: benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e seus derivados metílicos (SPEIGHT, 2000).

No óleo diesel, a partir do craqueamento catalítico no HDS, é obtido grande quantidade de enxofre refratário, com estruturas aromáticas chamadas de homólogos alquilados de policíclicos aromáticos heterocíclicos de enxofre (PASHs), tais como 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), como mostra a FIGURA 1 (PARK *et al.*, 2008; BU *et al.*, 2011).

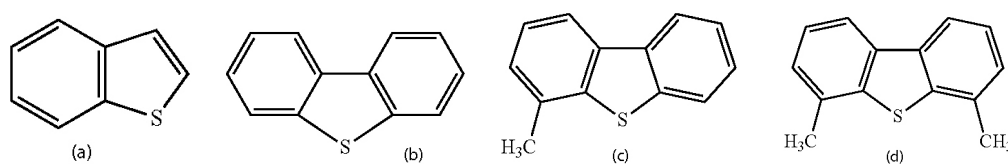


FIGURA 1 – COMPOSTOS SULFURADOS: (A) BT, (B) DBT, (C) 4-MDBT E (D) 4,6-DMDBT
 FONTE: AL-SHAHRANI (2011)

O enxofre é normalmente encontrado na fração de nafta e, ao longo do processo de refino para produção do óleo diesel, em apenas pouca quantidade sob a forma de mercaptanas (SPEIGHT, 2008; SPEIGHT, 2000). A reatividade destes compostos depende fortemente da sua estrutura molecular, por isto os compostos 4-MDBT e 4,6-DMDBT são difíceis de adsorver, pois ocorre um impedimento estérico nas suas superfícies (HANSMEIER *et al.*, 2011). Juntamente com estes compostos o BT e o DBT também influenciam na adsorção. O composto 4,6-DMDBT tem a menor reatividade no processo, pois suas metilas geram um grande impedimento estérico na reação. A quantidade deste composto é capaz de ocasionar grande influência no processo de dessulfurização, pois esgota com facilidade os poros do adsorvente, fazendo com que o processo não tenha um bom rendimento (ZEUTHEN, KNUDSEN e WHITEHURST, 2001; YAHAYA *et al.*, 2013).

2.3 – Compostos nitrogenados

Os compostos nitrogenados podem causar danos severos aos catalisadores de craqueamento e também contribuem para a formação de borra nos combustíveis utilizados comercialmente (SPEIGHT, 2000). Porém, ainda não há limites impostos para estes compostos presentes no combustível. Certamente será preciso, pois com o baixo teor dos compostos sulfurados, os nitrogenados irão reagir nos combustíveis dos veículos, formando compostos NO_x que também são causadores da chuva ácida (HANSMEIER *et al.*, 2011; ZHANG e SONG, 2012).

O nitrogênio também impede a remoção dos compostos sulfurados, diminuindo assim a eficiência da adsorção, pois competem pelos sítios ativos do carvão ativado (ZHANG *et al.*, 2004; SENTORUN-SHALABY *et al.*, 2013). Este impedimento por parte dos compostos nitrogenados, pode ser devido à sua similaridade geométrica e orbital perante os compostos sulfurados, como dibenzotiofeno e o carbazol, mostrada na FIGURA 2 (KOLTAI *et al.*, 2002).

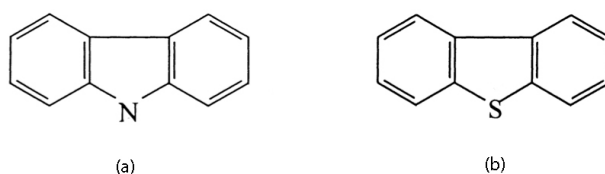


FIGURA 2 - ESTRUTURA QUÍMICA DO (a) CARBAZOL E DO (b) DIBENZOTIOFENO.
FONTE: ZEUTHEN (2001)

Os compostos nitrogenados encontrados nos combustíveis estão dispostos em dois grupos: um grupo neutro e outro básico. No grupo neutro se encontram o carbazol, o benzocarbazol, o pirrol e o indol. No grupo básico tem-se a piridina, a quinolina e a acridina (XIE *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2010).

A acridina, segundo Koltai *et al.* (2002), possui uma maior rapidez para ser hidrogenada, e, também, o grupo dos compostos básicos tem um maior potencial de inibir a adsorção do 4,6-DMDBT e outros compostos refratários sulfurados, por possuir maior reatividade (ZEUTHEN, KNUDSEN e WHITEHURST, 2001). Este fato, segundo Zhang *et al.* (2010), ocasiona uma competição maior no processo de adsorção. Por esta razão, a remoção

preliminar dos compostos nitrogenados pode facilitar o processo de hidrodesulfurização, pois com o baixo teor de nitrogênio no óleo diesel, o enxofre não teria os inibidores para a sua adsorção (WEN *et al.*, 2010).

Yang *et al.* (2005) mostram que quando se utiliza um diesel com baixo teor de nitrogênio na carga, ou seja, na entrada do processo HDS (hidrodesulfurização), o teor de enxofre é capaz de chegar nos limites especificados pela legislação mais facilmente.

2.4 – Processos de dessulfurização e denitrogenação do óleo diesel

2.4.1 - Hidrodesulfurização (HDS)

O processo de hidrodesulfurização catalítica (HDS) está sendo aplicado para a remoção dos compostos sulfurados do óleo diesel. Este processo utiliza hidrogenação, onde o gás hidrogênio reage com o composto organossulfurado em altas temperaturas e pressões (SHI *et al.*, 2011; WEN *et al.*, 2010). A eliminação do enxofre ocorre pela formação do gás sulfídrico (H_2S) que se adere ao catalisador no final do processo. O H_2S formado é, posteriormente, transferido para uma unidade de recuperação de enxofre. Os catalisadores mais utilizados são o $TiO_2-Al_2O_3$ e TiC_4 suportados sobre alumina, $Mo/\gamma-Al_2O_3$ e $Co(Ni)Mo(W)S_2/Al_2O_3$. (SILVA, 2009). Alguns compostos são facilmente removidos através do HDS, como tiois, sulfitos e dissulfitos. Os compostos com mais ramificações, como os tiofenos, benzotiofenos e os dibenzotiofenos são mais difíceis de remover do óleo diesel (SILVA, 2009; SHI *et al.*, 2011; CHANDRA, 2012). Para se atingir os níveis exigidos de teor de enxofre no diesel, seria necessário o despendimento de muita energia para a remoção destes compostos. O impedimento estérico que ocorre nestas moléculas, e a presença dos grupos funcionais metilas, localizadas nas posições 4 e 6 das moléculas de DBT, torna esta conversão muito complicada (WEN *et al.*, 2010). Para conseguir a remoção destes, é necessário atingir-se altas temperaturas, em torno de $625\ ^\circ C$, o que inviabiliza o processo (SPEIGHT, 2000).

No processo de hidrodessulfurização as moléculas tem diferentes reatividades e diferentes massas molares, como o enxofre mercaptano, que é mais facilmente removido que o tiofeno ou o dibenzotiofeno (SPEIGHT, 2000).

Quando é necessário conduzir o HDS para altos pontos de ebulição (no caso de óleo mais pesado), que contenha um teor de enxofre até 5% em massa, o processo não se torna muito eficiente, pois ocorre a deposição de coque (carbono) no catalisador, bem como metais provenientes da matéria prima. Isto faz com que a eficiência da dessulfurização diminua, não atingindo os níveis necessários. Para que o processo tivesse um rendimento melhor, é preciso que o catalisador seja regenerado com maior frequência, o que acarreta em um custo maior de produção (SPEIGHT, 2000).

2.4.2 - Hidrodenitrogenação (HDN)

Não só a remoção do enxofre é interessante, mas também a remoção dos compostos nitrogenados é importante. Os compostos nitrogenados impedem a remoção dos sulfurados e geram a obstrução das injetoras e queimadores das refinarias por parte da polimerização dos compostos neutros contidos no óleo diesel e são um dos causadores da chuva ácida (ZHANG e SONG, 2012). Por isso, a remoção dos compostos nitrogenados heterocíclicos das frações do óleo, antes do processo de HDS, é benéfico (SENTORUN-SHALABY, MA e SONG, 2013). A remoção ajuda também aos outros processos, como a isomerização, reformação, craqueamento catalítico e hidrocraqueamento, onde os catalisadores são muito sensíveis aos compostos nitrogenados (WEN, 2010). Estes compostos podem se ligar nos sítios ativos destes catalisadores utilizados para o refino do petróleo, prejudicando o seu desempenho.

A hidrodenitrogenação (HDN) do petróleo possui baixa eficiência, pois é preciso uma alta energia para a remoção da ligação N-C, e ela só é possível quando os anéis aromáticos estão completamente saturados (WEN *et al.*, 2010). Para alcançar a mesma conversão de remoção de enxofre, a quantidade de hidrogênio utilizado, através do HDN, pode chegar a ser três vezes maior que o processo de HDS (SENTORUN-SHALABY, MA e SONG, 2013).

Para a realização deste processo são utilizados como catalisadores o níquel e sulfeto de molibdênio (MoS_2), em um suporte de alumina (Al_2O_3) (SPEIGHT, 2000). As condições de operação deste processo são bastante severas, com alta temperatura e pressão, e um reator de grande volume, gerando gastos excessivos para as petroquímicas (ZHANG e SONG, 2012).

O processo de adsorção é uma alternativa para a remoção dos compostos de enxofre e nitrogênio refratários, em relação ao hidrotratamento, com o apelo econômico por ser realizado em temperatura ambiente e pressão atmosférica (WEN *et al.*, 2010).

2.6 - Alternativas Para Dessulfurização

Chandra (2012) indica novas técnicas para a dessulfurização: Dessulfurização oxidativa (ODS), dessulfurização oxidação-extração (OEDS), dessulfurização por adsorção e biodessulfurização (BDS)

2.6.1 - Dessulfurização oxidativa (ODS)

O princípio do processo depende da afinidade com os compostos sulfurados. A elevada conversão de sulfetos em sulfonas e sulfóxidos ocasiona uma diferença de polaridade, o que pode levar a uma melhor remoção seletiva destes materiais com adsorventes sólidos (ETEMADI e YEN, 2007).

O composto sulfurado do petróleo é transformado em sulfona através de uma reação química usando um oxidante, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ácido sulfúrico (H_2SO_4), sem que as ligações carbono-enxofre sejam quebradas. A sulfona é facilmente removida do combustível devido a sua alta polaridade (CHANDRA, 2012; BU *et al.*, 2011). A ODS é um processo em duas etapas: a primeira é a oxidação propriamente dita, e a segunda é a extração líquida (CHANDRA, 2012).

A etapa de oxidação, onde ocorre a formação da sulfona está representada abaixo, na FIGURA 3.

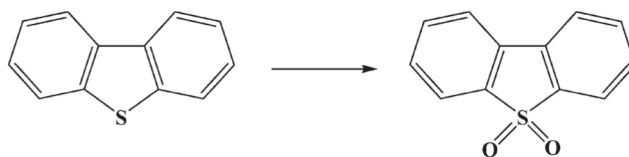


FIGURA 3 - OXIDAÇÃO DO DBT PARA SULFONA
FONTE: CHANDRA (2012)

A reação de oxidação dos compostos sulfurados ocorre em uma faixa de temperatura de 35-52 °C com pressão atmosférica.

O processo de oxidação modifica as propriedades físico-químicas dos compostos sulfurados, fazendo com que a sua remoção seja facilitada na etapa de extração líquida, pois são transformados em sulfóxidos e sulfonas (BAKAR *et al.*, 2012). Com a presença de metais é possível melhorar a remoção dos compostos sulfurados, pois aumentando a concentração do H₂O₂, aumenta a oxidação dos compostos sulfurados, e, juntamente com os metais que possuem uma forte capacidade de captura destes compostos, aumentam a capacidade adsortiva (SARDA *et al.*, 2012). Além de utilizar a impregnação como forma de melhorar a capacidade de remoção do enxofre, outra técnica que está sendo estudada é a utilização de ultrassom junto com os oxidantes presentes no processo. Com essa técnica a remoção dos compostos DBT e 4,6-DMDBT foi reportado em 98% para uma solução sintética e cerca de 75% para amostras reais de diesel (DUARTE *et al.*, 2011).

2.6.2 - Adsorção

Com a intenção de remover DBT e outros compostos sulfurados do diesel, alguns materiais como zeólitas, alumino-silicatos, carvão ativado (CA), alumina, óxido de zinco, entre outros, já foram estudados como adsorventes do processo (CHANDRA, 2012). Estes adsorventes realizam um processo seletivo para remoção do enxofre.

Estudos mostram que a presença de hidrocarbonetos poliaromáticos no diesel competem com os compostos sulfurados refratários DBT e 4,6-DMDBT durante a adsorção com carvão ativado (SARDA *et al.*, 2012). Estes compostos de enxofre possuem uma tendência de interação com a superfície do carvão devido aos seus elétrons π presentes nos anéis aromáticos e os grupos metílicos. Em relação aos compostos nitrogenados, eles possuem uma maior afinidade de adsorção com o carvão que os sulfurados, devido à maior interação entre os elétrons π de suas moléculas. A interação destes compostos e a superfície do carvão ocorre através da ligação por pontes de hidrogênio dos grupos funcionais da superfície do carvão com o nitrogênio dos compostos (XIAO *et al.*, 2012). Também há a influência das interações ácido-base e a ligação dos grupos carboxílicos da quinolina com a superfície do carvão (SENTORUN-SHALABY, MA e SONG, 2013).

Pelo fato dos compostos nitrogenados gerarem uma grande competição com os sulfurados no processo HDS, um dos métodos para melhorar a remoção de enxofre é o pré-tratamento do diesel, antes do início do processo, utilizando a adsorção. Com isto, elimina-se o nitrogênio e facilita a remoção do enxofre, como Sano *et al.* (2004b) sugeriram.

A adsorção se dá por dois processos, o físico e o químico. Na adsorção física não há influência da temperatura no processo, podendo assim, ser utilizado com baixas temperaturas. Já para a adsorção química existe a influência da temperatura, onde temperaturas mais altas favorecem o processo (LEE e PARK, 2002).

Além do tipo de adsorção que pode ser realizado, o tempo de contato também é um dos fatores importantes que deve ser considerado para se determinar o tempo de saturação do adsorvente. O tempo de saturação está relacionado com o tamanho das moléculas e com as características do adsorvente que será utilizado (SHAHRIAR, LIN e ZHENG, 2012).

2.6.3 – Biodessulfurização

Os estudos sobre este processo tem crescido para remoção de compostos sulfurados, pois ele tem a vantagem de ser realizado em temperatura e pressão bem mais baixas que o HDS, além de utilizar material orgânico para realização da adsorção (SOLEIMAN, BASSI e MARGARITIS, 2007). Muitas espécies bacterianas são usadas para realização da remoção de enxofre, pois elas utilizam as moléculas de DBT como fonte de energia. Este processo ocorre em várias etapas de oxidação, convertendo-os em compostos solúveis em água (CHANDRA, 2012).

Algumas destas espécies são capazes de, tanto transformar DBT como crescer sobre elas como uma única fonte de enxofre, que são: *Arthrobacter*, *Brevibacterium*, *Pseudomonas*, *Gordona*, e *Rhodococcus spp* (CHANDRA, 2012).

As bactérias metabolizadoras do enxofre são capazes de reduzir o teor de enxofre do diesel de 535 ppm para 75 ppm em 24 horas. A biodessulfurização pode ser realizada de três maneiras distintas: biodessulfurização destrutiva, anaeróbica e a específica. O processo de dessulfurização destrutiva dos compostos sulfurados que as bactérias são capazes de realizar consiste na quebra de uma das ligações do anel aromático da molécula de DBT. Este processo é chamado de Kodama. Ele ocorre em três etapas, que consistem em: hidroxilação, abertura dos anéis aromáticos e hidrólise. As etapas do processo são mostradas na FIGURA 4. (SOLEIMANI, BASSI e MARGARITIS, 2007; CHANDRA, 2012)

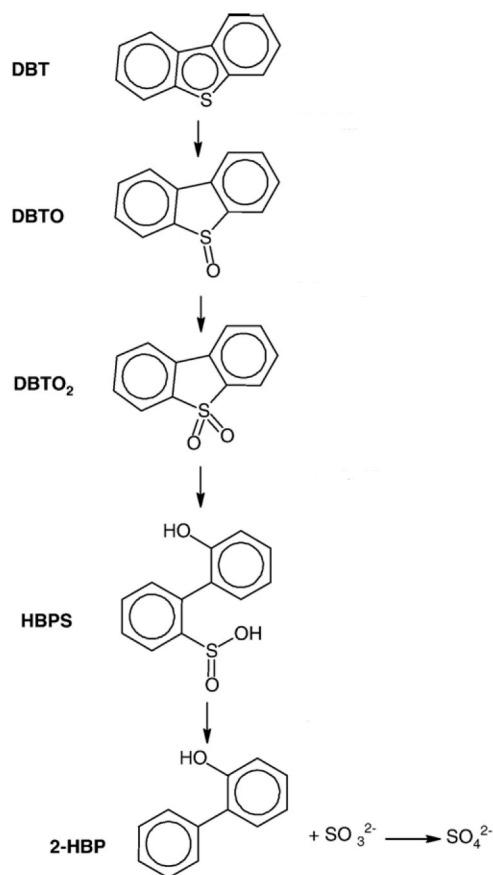


FIGURA 5 - PROCESSO ENZIMÁTICO DA BIODESSULFURIZAÇÃO ESPECÍFICA DO DIBENZOTIOFENO.

FONTE: SOLEIMANI (2007)

Outra técnica que tem sido utilizada, recentemente, é a biodessulfurização com ultrassom. A aplicação do ultrassom no processo ocasiona um aumento na área de interface do adsorvente com o fluido, melhorando a região de transferência de massa. Isto gera uma melhora na quantidade de enxofre removido pelo adsorvente. O tempo de utilização do ultrassom influencia o processo, pois pode-se quebrar as cadeias de carbono do diesel devido ao excesso de energia produzido pelo ultrassom (QIONG *et al.*, 2013).

2.7 – Adsorventes

2.7.1 - Carvão Ativado

O carvão ativado (CA) é o material mais utilizado para o tratamento de remoção de substâncias indesejadas na água (CHANDRA, 2012). A sua estrutura é composta de camadas de grafite, onde os espaços entre os planos de carbono formam uma rede de poros. Além disto, as estruturas químicas na sua superfície são constituídas de heteroátomos, que são responsáveis pela presença de alguns grupos funcionais como compostos orgânicos carboxil, hidróxi, entre outros (GUO e LUA, 2000).

A estrutura química da superfície e o tamanho dos poros do carvão podem ser determinantes para a capacidade adsortiva do material. Os carvões considerados mesoporos e macroporos tendem a possuir uma menor área superficial em relação aos microporosos. O volume de poros possui uma maior proximidade entre os grupos de carvões (SUN *et al.*, 2013). A classificação em relação ao tamanho de poros dos carvões está na TABELA 3.

TABELA 3 - CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES EM RELAÇÃO AO DIÂMETRO, VOLUME E ÁREA SUPERFICIAL DOS POROS.

	MICROPOROS	MESOPOROS	MACROPOROS
Diâmetro (Å)	< 20	20 - 500	> 500
Volume de Poros (cm ³ /g)	0,15 – 0,5	0,02 – 0,1	0,2 – 0,5
Área superficial (m ² /g)	100 - 1000	10 - 100	0,5 – 2

FONTE: RUTHVEN (1984)

As características adsorptivas dependem do tipo de carvão que é utilizado (GUO e LUA, 2000). Para que se tenha uma melhor remoção dos compostos DBT e DMTBT o carvão deve possuir poros que se aproximam do tamanho destes compostos, favorecendo a capacidade de removê-los (SEREDYCH *et al.*, 2012). A adsorção dos compostos tiofênicos é realizada, principalmente, pelas interações dispersivas destes com os poros do carvão (MOOSAVI, DASTGHEIB e KARIMZADEH, 2012). Segundo estudos que Sun *et al.* (2013) realizaram, em

relação à remoção dos compostos SO_2 o carvão teria que possuir um tamanho de poros menor que 0,7 nm para uma melhor eficiência no processo.

Foi observado que alguns carvões ativados possuem uma maior capacidade de adsorção para compostos de enxofre e nitrogênio em comparação com a alumina e a sílica gel (BU *et al.*, 2011; WEN *et al.*, 2010). Devido à sua estrutura porosa, os grupos funcionais na superfície do CA e com a sua grande área superficial, foi identificado como um importante adsorvente, tanto para enxofre como para nitrogênio (BU *et al.*, 2011; CHANDRA, 2012). Sano *et al.* (2005) relataram que ter um CA com grande área superficial, e grupos funcionais contendo oxigênio na sua superfície, são os principais fatores na determinação do desempenho da dessulfurização e denitrogenação do óleo. Zhou *et al.* (2006) mostraram que o aumento da concentração destes grupos oxigenados na superfície pode facilitar a capacidade de adsorção de compostos de enxofre. Yang *et al.* (2007) comentaram que o volume de mesoporos tem, também, uma grande importância na determinação da capacidade adsorptiva do carvão ativado (WEN *et al.*, 2010; BU *et al.*, 2011). Assim como Sentorun-Shalaby, Ma e Song (2013) verificaram que a polaridade da superfície do carvão favorece a remoção de nitrogênio.

Para a realização da adsorção de compostos como 4-MDBT e 4,6-DMBT, que são moléculas grandes, o volume de mesoporos do carvão ativado está diretamente ligado com a sua capacidade de remoção destas moléculas (BU *et al.*, 2011).

Chandra (2012) indica que carvões ativados derivados de casca de coco, em processos de ativação com alta temperatura, possuem melhor capacidade de remoção dos compostos sulfurados que os carvões ativados à base de madeira.

Algumas modificações podem ser realizadas no CA para melhorar a eficiência de remoção de compostos sulfurados, principalmente DBT, impregnando metais ou oxidando o material para se conseguir mais grupos funcionais oxigenados (ZHOU *et al.*, 2009). Esta etapa será tratada posteriormente na seção 2.8 deste trabalho.

2.7.2 – Sílica Gel

Adsorventes inorgânicos também mostraram boa capacidade de adsorção em suas formas amorfas, devido à sua maior área superficial e maior quantidade de sítios ativos (ETEMADI e YEN, 2007).

A sílica possui uma superfície com alta facilidade de modificação através de reações do tipo monomolecular, ou então com um ligante orgânico. Também é possível realizar a deposição de metais em sua superfície, que fazem com que a capacidade de remoção dos compostos sulfurados melhore, pois a sua dispersão e a disposição dos seus sítios ativos na superfície da sílica facilitam a remoção dos compostos (HERNANDEZ, FINO e RUSSO, 2010). Sua produção em larga escala também é favorável, visto que seu método de síntese é bem simples (LI *et al.*, 2013).

Park *et al.* (2008) estudaram o uso de partículas de níquel em mesoporos de sílica SBA-15 e observaram que as partículas de níquel são fatores críticos para o processo de adsorção de enxofre. A concentração máxima de níquel utilizada no estudo foi de 30% em massa. Nestas condições foi observado uma boa capacidade adsorptiva para atingir o nível de 10 ppm de enxofre, proveniente de um diesel com 240 ppm de enxofre (PARK *et al.*, 2008).

A temperatura utilizada no processo se mostrou influente na capacidade de remoção do DBT. Segundo Li *et al.* (2013), a melhor temperatura para a remoção deste composto foi de 90 °C. A quantidade de oxigênio na superfície da sílica e o tempo de contato com o fluido, também são fatores importantes para se obter o melhor rendimento do adsorvente.

Outra modificação realizada na sílica é a sua magnetização, facilitando sua separação com o fluido. Mas as características da sílica, em relação à influência da temperatura e tempo de contato permanecem as mesmas. Sua estabilidade é grande devido à estrutura dos seus poros e a sua regeneração é facilitada devido à magnetização (CHEN *et al.*, 2013).

2.7.3 – Alumina

Alumina é um bom adsorvente de compostos orgânicos, e tem sido muito utilizada em soluções aquosas. Sua utilização é mais versátil que a sílica gel, pois possui grande quantidade de sítios ácidos de Lewis na sua superfície, capazes de receber elétrons como os íons Al^{3+} , bem como os sítios ácidos de Bronsted como o grupo $-\text{OH}^-$ que pode doar elétrons. É um composto cristalino, que pode ter sua estrutura química modificada, como o aumento da acidez, pelo tratamento com ácidos (HCl ou HF) ou alcalinos, dependendo das condições do tratamento térmico utilizado (CHANDRA, 2012; RALPH, 2003). Possui tamanho de poros com cerca de 90 Å, área superficial de 280 m^2/g e porosidade de 0,76 (SARDA *et al.*, 2012).

A alumina é um composto de fácil manipulação e controle. Sua maior aplicação é no processo de dessecação, porém, pelo seu fácil processo de modificação estrutural através de reações de ácido e bases, é possível utilizá-la para outros fins, utilizando dois principais métodos: variação do processo de ativação e usando dopantes. Algumas das diferentes aplicações onde a alumina pode ser utilizada são: remoção de SO_2 ; remoção de gases ácidos de hidrocarbonetos como CO_2 , H_2S e CS_2 e remoção de compostos orgânicos polares. Para a remoção de SO_2 , a alumina é alcalinizada através do processo de impregnação com óxidos alcalinos, como K_2O , Na_2O ou NH_4OH , mas também pode ser utilizada para remoção de CO_2 e NO_x (RALPH, 2003).

Larrubia *et al.* (2002) mostraram que a adsorção em alumina do composto 4,6-DBT é menor que o DBT devido ao grupo metil nas posições 4 e 6, pois ocorre um maior impedimento estérico. Etemadi e Yen (2007) estudaram dois tipos de alumina: amorfa e cristalina. Os resultados mostraram que a alumina amorfa possui uma capacidade adsortiva para os compostos sulfurados melhor que a cristalina, além de ser mais estável. Isto ocorre devido à alumina cristalina possuir menor área superficial, pois contém menos microporos que a amorfa.

Para melhorar o desempenho adsortivo da alumina é realizado a impregnação com metais, como Níquel (Ni), Cobre (Cu) e Manganês (Mn). Os metais tem a capacidade de se ligar com as moléculas de BT e outras moléculas cíclicas do diesel, devido aos seus orbitais moleculares. Porém, se houver uma

alta dose de metal na alumina, sua área superficial e seu volume de poros diminuirá, bloqueando os sítios ativos. Este bloqueio é devido ao surgimento de aglomerados e formação de cristais. Com isto, a sua capacidade adsortiva irá diminuir. Para o caso da impregnação com Mn, o cuidado com o pH da solução para se obter uma solução alcalina é importante, pois assim as interações dos íons do metal com a superfície da alumina são maiores, facilitando a sua impregnação e tendo uma melhor distribuição. Caso a solução seja ácida pode ocorrer as aglomerações na superfície (SARDA *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2013).

2.7.4 – Estruturas orgânicas metálicas (MOF)

As estruturas orgânicas metálicas possuem uma boa capacidade adsortiva de compostos sulfurados, porém não o suficiente para atuarem isolados. Contém uma área superficial da ordem de 4000 m²/g. Os MOF impregnados com hexacarbonil Molibdênio (Mo) demonstraram uma melhor adsorção dos compostos refratários de enxofre, como o DBT. Mesmo com a adição de Mo o volume de poros não teve grandes alterações e sua área superficial foi preservada devido ao preenchimento da superfície de microporos pelo Mo. MOF com impregnação de Mo possui igual ou melhor capacidade adsortiva que o carvão ativado, zeólitos e óxidos de metais de transição (SHI *et al.*, 2011).

Já com a utilização do MOF-5 impregnado com cobre, estudos mostram que ocorre uma diminuição no volume de poros, bem como a área superficial, evidenciando uma melhor impregnação do metal. A capacidade de adsorção do MOF-5 impregnado é maior que a do MOF-5 puro, devido as interações das ligações π dos compostos sulfurados, como DBT com o cobre impregnado na superfície do adsorvente (DAI *et al.*, 2013).

Uma grande concentração de compostos aromáticos limita a adsorção de enxofre devido à cinética de adsorção ser lenta e também pelas interações entre as moléculas de DBT, que em grandes quantidades prejudicam o processo (SHI *et al.*, 2011).

2.7.5 – Zeólitas

As zeólitas podem ser naturais, como mordenita e carbazita, ou sintetizadas em laboratório. Para se obter em laboratório é necessário uma solução fluorídrica ou hidróxida na presença de algum precursor inorgânico (MATHIEU *et al.*, 2013).

Alguns estudos realizados por Richard, Boita e Pérot (2007) mostram que catalisadores de zeólitos com alumina, como $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$, durante o processo de hidrogenação não possuem alteração na sua reatividade pela presença das metilas nos pontos 4 e 6 do composto 4,6-DMDBT, porém no processo de dessulfurização a sua reatividade é muito prejudicada devido a este composto. Eles constataram que utilizando uma alumina com um zeólito ácido, do tipo HY, juntamente com NiMo como catalisadores em um leito de duas camadas, era possível uma dessulfurização mais profunda do óleo diesel.

As zeólitas podem ser usadas após o HDS, no intuito de se atingir o teor de enxofre no diesel sem a necessidade de utilizar temperatura e pressão muito altas. Este material é sensível a altas temperaturas, e pode perder a sua capacidade de remoção dos compostos sulfurados devido à ocorrência de perda da cristalinidade. A área superficial e o volume de poros também influenciam, principalmente na remoção do BT (NGAMCHARUSSRIVICHAJ *et al.*, 2008).

2.8 – Impregnação

Os metais impregnados no carvão ativado mostraram que os íons desses metais são adsorvidos como complexos de ânions e em alguns casos em suas formas reduzidas.

Na impregnação de cobre, ou paládio, em carvão ativado ocorre a formação de grupos funcionais contendo oxigênio, como a carboxila e a carbonila, que ficam presentes na superfície do carvão. Estes grupos funcionais são os que trabalham para que o cobre na forma de CuCl_2 e o paládio, como

PdCl_2 , sofrem redução para Cu^+ e Pd^0 , como mostra a FIGURA 6 (YAMAMOTO *et al.*, 1996).

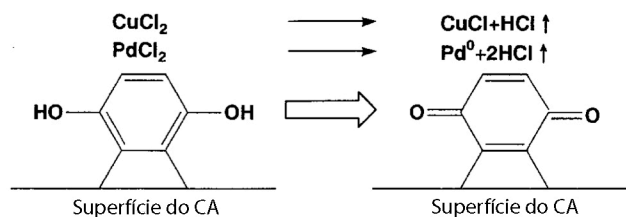


FIGURA 6 - MECANISMO DE REDUÇÃO DO Cu^+ E Pd^0 EM CARVÃO ATIVADO
FONTE: MODIFICADO DE YAMAMOTO (1996)

Quando é feita a mistura de CuCl_2 e PdCl_2 ocorre uma maior facilidade na redução do Cu^{+2} para o Cu^+ , que pode ser explicado pelo menor potencial redox que ocorre do Cu^{+2} para Cu^+ (0,15 V), em comparação com o potencial da redução do Pd^{+2} para Pd^0 (0,92 V) (YAMAMOTO *et al.*, 1996). Os metais impregnados no carvão conseguem interagir fortemente com os elétrons π dos compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel, auxiliando na sua remoção (MOOSAVI, DASTGHEIB e KARIHZADEH, 2012).

Além da impregnação com metais, tem-se ainda a impregnação com óxidos e soluções alcalinas, como KOH, que também formam na superfície do carvão grupos funcionais contendo oxigênio.

Para a oxidação, o material mais utilizado tem sido uma solução concentrada de HNO_3 , mas também usa-se H_2SO_4 . Este tratamento prévio do carvão faz com que a sua superfície tenha mais grupos funcionais contendo oxigênio. Os principais são os grupos carboxílicos. A adição destes grupos funcionais faz com que a capacidade de remoção dos compostos sulfurados e nitrogenados aumente. Isto ocorre devido às interações entre os elétrons π dos anéis aromáticos destes compostos com o metal, ou os grupos funcionais, presentes na superfície do carvão (YU *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2007).

A impregnação do carvão ativado diminui a sua área superficial, assim como o volume de microporos devido à introdução do metal, KOH, H_2SO_4 , ou outro material que seja usado para impregnar o carvão (LEE e PARK, 2002).

2.9 – Coluna de Adsorção

Uma coluna de adsorção mostra a concentração do material a ser analisado em função do tempo de contato dele com o adsorvente. O tempo de passagem do líquido pelo adsorvente nos fornece a informação do equilíbrio de adsorção, enquanto que a dispersão informa a cinética de adsorção (RUTHVEN, 1984).

Existem três curvas de equilíbrio para o processo de adsorção, o processo linear, o favorável e o desfavorável, como mostra a FIGURA 7.

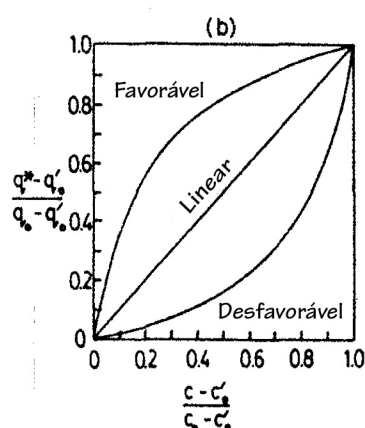


FIGURA 7 - GRÁFICO DEMONSTRATIVO DAS CURVAS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.
FONTE: MODIFICADO DE RUTHVEN (1984)

As curvas de equilíbrio mostram a relação da variação da concentração do adsorvato em relação à variação da concentração do fluido. Para os três tipos de curvas tem-se três tipos de relações que estão mostradas na TABELA 4.

TABELA 4 - EQUAÇÕES DA RELAÇÃO ENTRE A VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO ADSORVENTE COM O FLUIDO NOS TRÊS TIPOS DE CURVA DE EQUILÍBRIO

<i>Curva Favorável</i>	<i>Curva Linear</i>	<i>Curva Desfavorável</i>
$\frac{q^* - q'o}{q_o - q'o} > \frac{c - c'o}{c_o - c'o}$	$\frac{q^* - q'o}{q_o - q'o} = \frac{c - c'o}{c_o - c'o}$	$\frac{q^* - q'o}{q_o - q'o} < \frac{c - c'o}{c_o - c'o}$

FONTE: MODIFICADO DE RUTHVEN (1984)

Com estas relações é possível obter um fator de equilíbrio (β) que é calculado através da Equação 1.

$$\beta = \left(\frac{c-c'_o}{c-co} \right) \left(\frac{q^*-q_o}{q^*-q'_o} \right) \quad \text{Equação 1}$$

Para a curva favorável tem-se $\beta < 1$, para a linear $\beta = 1$ e para a desfavorável $\beta > 1$. Quando realizado a dessorção, o valor do fator de equilíbrio é o inverso do calculado para a adsorção, como mostra a Equação 2 (RUTHVEN, 1984).

$$\beta_{des} = \frac{1}{\beta} \quad \text{Equação 2}$$

Consequentemente para a dessorção, os valores são os opostos da adsorção, ou seja, se a curva é favorável, a dessorção será desfavorável. Apenas no caso da curva linear os dois processos possuem o mesmo comportamento (RUTHVEN, 1984).

Para observar o comportamento do carvão em um experimento aproximadamente industrial, é preciso testá-lo em uma coluna de adsorção. Segundo Zhou, Ma e Song (2009), a relação entre a concentração removida de enxofre pelos grupos funcionais existentes no carvão é seguida pela isoterma de Langmuir. Sendo assim, seguiria uma relação linear entre a concentração de enxofre e a capacidade de remoção dos compostos. Esta relação linear mostra que os grupos funcionais que contém oxigênio possuem grande influência na adsorção de enxofre por parte do carvão. A distribuição dos grupos funcionais na superfície do carvão também possui um papel importante na dessulfurização.

Para a curva de Langmuir o fator de equilíbrio é apenas em relação à variação da concentração no adsorvente, como mostra a Equação 3 (RUTHVEN, 1984).

$$\beta = \frac{1-q_o/q_s}{1-q'_o/q_s} \quad , \quad \text{Equação 3}$$

onde q_s seria no ponto de saturação da curva. Além de saber o fator de equilíbrio, também é importante determinar o comprimento (L) da região de

transferência de massa, local onde ocorre o processo de adsorção na coluna, utilizando a Equação 4 (GUO e LUA, 2007).

$$L = \frac{L(\tau_{0,95} - \tau_{0,1})}{(\tau_{0,95} - \tau_{0,1})/2} \quad \text{Equação 4}$$

Para o estudo da cinética da reação analisa-se as curvas de ruptura do processo. Nelas é visualizada a relação entre a concentração do adsorvente pela concentração do líquido em função do tempo de contato entre um e outro.

Segundo Zhang e Song (2012), as curvas de rupturas mais alongadas são características de materiais com boas capacidades de remoção dos compostos em estudo, como enxofre e nitrogênio. Como a adsorção ocorre nos sítios ativos do carvão ativado, o tempo de contato entre o óleo diesel e o carvão influencia na capacidade de remoção do material. Além do tempo de contato, a inclusão de metais de transição, como titânio e cobre, aumentam a capacidade de remoção principalmente dos compostos nitrogenados, devido ao aumento dos sítios ativos deixados pelos elétrons livres do metal ligado à superfície do carvão. A região onde ocorre a maior transferência de massa inicia no ponto onde a razão entre a concentração inicial no carvão e a concentração do diesel (c/c_0) é 0,05 ou 0,1, e vai até o ponto onde temos cerca da metade da saturação do carvão, $c/c_0 = 0,5$. O tempo para a metade da saturação é calculado pela Equação 5. A saturação da coluna se dá quando a razão c/c_0 atinge o valor de 0,95 (McCABE, 1993).

$$t^* = \frac{L\rho_b(W_{sat} - W_0)}{u_0 c_0}, \quad \text{Equação 5}$$

onde L é o comprimento da coluna, ρ_b é densidade da coluna, W_{sat} é a concentração de saturação no carvão, W_0 é a concentração inicial no carvão, u_0 é a velocidade que o fluido passa pela coluna e c_0 é a concentração inicial do fluido. Um exemplo de curva de ruptura é mostrado na FIGURA 8.

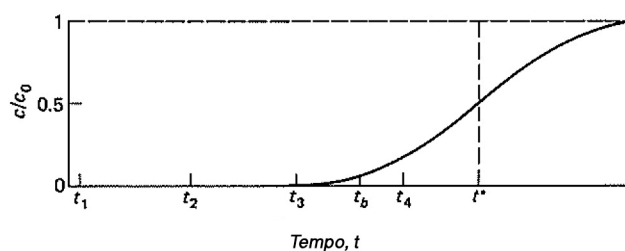


FIGURA 8: EXEMPLO DE CURVA DE RUPTURA EM UMA COLUNA DE ADSORÇÃO
 FONTE: MODIFICADO DE MCCABE (1993)

Lee e Park (2002) realizaram um estudo em coluna de adsorção com carvão impregnado com uma solução de KOH com a intenção de eliminar SO_2 do fluido. Através da impregnação, apesar da diminuição da área superficial e do volume de poros do carvão, a capacidade de remoção aumentou. Com o carvão puro, o tempo de saturação foi de apenas 30 min, já com o carvão impregnado no tempo de 180 min a saturação não tinha sido atingida, tendo o valor de $c/c_0 = 0,91$. Isso significa que provavelmente com o carvão puro a curva de ruptura é mais rápida (FIGURA 9(a)), e a região onde ocorre a maior transferência de massa ocorre até o ponto de ruptura (t_b). Com o carvão impregnado a curva é mais alongada (FIGURA 9(b)), e esta região se estenderia até o ponto localizado na metade da curva (t^*), onde $c/c_0 = 0,5$ (FIGURA 10), pois no tempo de ruptura (t_b) da curva ela não teria realizado grande parte da transferência de massa do processo, além disso, trabalhar com mais de 50 % de saturação do carvão não seria um processo rentável (McCABE, 1993).

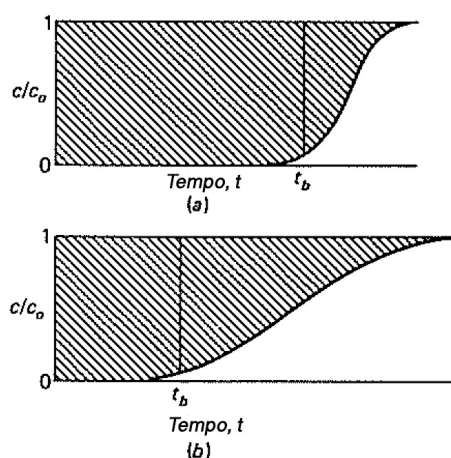


FIGURA 9: (a) CARVÃO PURO COM CURVA DE RUPTURA RÁPIDA E (b) CARVÃO IMPREGNADO COM CURVA DE RUPTURA LENTA.
 FONTE: MODIFICADO DE MCCABE (1993)

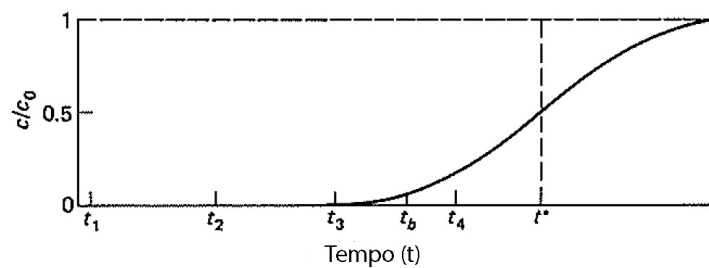


FIGURA 10: CURVA DE RUPTURA MOSTRANDO O T^* .
 FONTE: MODIFICADO DE MCCABE (1993)

A capacidade adsorptiva total da coluna é calculada através da área acima da curva de ruptura até o ponto de saturação, exemplificado na área delimitada nas curvas “a” e “b” da FIGURA 9 (FANG *et al.*, 2013).

Lee e Park (2002) também verificaram que o aumento da velocidade da coluna influencia na diminuição do tempo de saturação. Viram que quando a velocidade é maior, a quantidade do composto que se quer retirar passa em maior quantidade pelo adsorvente, o que faz com que este chegue a saturação mais rapidamente. Outros fatores que influenciam a capacidade de remoção dos compostos e o tempo de saturação são: a área superficial externa e a difusão interna das partículas do carvão. Com o aumento da área superficial externa a difusão interna também aumenta, porque os poros são maiores, gerando uma maior rapidez de saturação do carvão, o que acaba aumentando o tempo do ponto de ruptura da curva (GUO e LUA, 2003).

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

3.1.1. Carvão Ativado

Os carvões utilizados foram provenientes da Fábrica Brasileira de Catalisadores (FBC). Os dois tipos de carvões estudados são produzidos da casca do coco de babaçu. A sigla utilizada é referente a origem do material, onde CAC significa “carvão ativado de coco” e o número utilizado na sequência, 2 e 3, é relativo a granulometria de cada carvão. Eles se diferem também em relação aos dois diferentes lotes utilizados, como mostra a TABELA 5. O primeiro lote é referente a produção do carvão ativado a partir da camada externa do coco. O segundo lote foi fabricado através da camada mais interna do coco. A escolha desses dois tipos de carvões é referente aos trabalhos anteriormente estudados por Pereira (2011), Ceravolo (2012) e Schmitt (2013).

TABELA 5 – CARACTERIZAÇÃO DOS LOTES E DOS TIPOS DE CARVÕES ATIVADOS

Carvões	Granulometria
CAC2 do 1º lote	12x40
CAC2 do 2º lote	12x40
CAC3 do 1º lote	12x20
CAC3 do 2º lote	12x20

FONTE: O AUTOR (2013)

Foi evidenciado que o carvão ativado tem potencial para ambos compostos, sulfurados e, principalmente, nitrogenados como visto nos trabalhos anteriores, e também pela literatura. Então, foi considerado para este trabalho a análise do comportamento dos carvões CAC2 e CAC3 puros e impregnados para o diesel comercial S2500, no intuito de verificar o desempenho dos diferentes carvões em relação às quantidades de enxofre e nitrogênio contidas no diesel.

Primeiramente a caracterização dos carvões foi realizada para que se pudesse observar as modificações entre os lotes de produção dos carvões e também as mudanças nas suas superfícies ocasionadas pela impregnação com CuCl_2 . As análises utilizadas para verificar estas diferenças foi com o método B.E.T, proposto por Brunauer, Emmet e Teller (1938) e pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) que serão abordados a seguir, no item 3.2.

3.1.2. Diesel Comercial

Todos os experimentos de adsorção, tanto em batelada como em coluna de leito fixo, foram realizados com diesel comercial da carga do HDS, contendo em torno de 2500 ppm de enxofre, denominado S2500. Esse material não contém nenhum aditivo, e uma quantidade ínfima de biodiesel. O diesel foi fornecido pela Refinaria Presidente Getúlio Vargas – REPAR.

Foi realizado a caracterização das propriedades físico-químicas do diesel utilizado neste trabalho pelo Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUTets). As variações encontradas nas quantidades de enxofre e nitrogênio estão compatíveis com a incerteza do método de análise. Os resultados das análises físico-químicas estão na TABELA 6.

TABELA 6 - ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS PARA O DIESEL COMERCIAL S2500

PARÂMETROS S2500	RESULTADO	METODOLOGIA
Enxofre total (mg/kg)	2568	ASTM D4294
Nitrogênio total (mg/kg)	329	-
Teor de biodiesel (%)	0,1	EN 14078
DESTILAÇÃO		
Ponto inicial de ebulição (°C)	213,7	ASTM D86
10 % vol. Recup. (°C)	244,6	
50 % vol. Recup. (°C)	276,8	
85 % vol. Recup. (°C)	315,1	
90 % vol. Recup. (°C)	324,5	
95 % vol. Recup. (°C)	338,1	
Ponto final de ebulição (°C)	351,9	ASTM D4052
Massa específica (g/cm ³)	0,8466	

FONTE: LACAUTets

3.2. Caracterização dos carvões ativados

Com o intuito de verificar a diferença entre os tipos de carvões estudados, duas análises foram realizadas: análise pelo método B.E.T. e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Outros tipos de análise já haviam sido realizadas por Pereira (2011) e Ceravolo (2012).

3.2.1. Análise pelo método B.E.T.

Para determinação das características físicas dos carvões ativados foi utilizado o método B.E.T., em que é possível obter volume de poros, área superficial externa e diâmetro de poros. As amostras dos dois lotes de carvões utilizados, tanto puros como impregnados, foram analisados pelo Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), localizado na Universidade Federal do Paraná.

3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para visualizar as microestruturas dos carvões ativados puros, e as modificações ocorridas pela impregnação, a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná, no microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM 6360-LV, ilustrado pela FIGURA 11. Os dois tipos de imagens feitas dos carvões foram através da técnica de elétrons secundários e retroespalhados. As imagens com os elétrons secundários ilustram a superfície do carvão com os detalhes da estrutura do material, com uma certa profundidade. Já a técnica com os elétrons retroespalhados é usada para visualizar a topografia do carvão, mostrando como o metal foi distribuído na superfície do carvão, pois quanto mais pesado, em termos de massa molar, maior será o contraste apresentado na imagem.



FIGURA 11 – MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV) DA MARCA JEOL, MODELO JSM 6360-LV

FONTE: CME – UFPR (2013)

Foi necessário o preparo prévio dos carvões antes de realizar as análises. Foram colocados nos suportes com uma fita de carbono, como mostra a FIGURA 12, e em seguida, uma camada de carbono foi deposita sobre estas amostras. Como seria realizado análise de espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) nas amostras, não era possível realizar a deposição de uma camada de ouro, pois influenciaria no resultado. A análise de EDS permite obter uma leitura dos elementos químicos que se encontram no material analisado. No

caso das análises dos carvões impregnados foi possível a comprovação da impregnação do cobre na superfície.



FIGURA 12 – AMOSTRAS DOS CARVÕES NOS SUPORTES USADOS PARA LEITURA NO MEV

FONTE: O AUTOR (2013)

3.3. Equipamentos utilizados nos experimentos

Nos experimentos realizados em batelada foram utilizados uma balança analítica, estufa de aquecimento, incubadora tipo shaker e um analisador de enxofre e nitrogênio.

3.3.1. Balança Analítica

A balança analítica calibrada da marca Precisa, modelo XB220A (FIGURA 13), foi utilizada para a pesagem do carvão e do CuCl_2 para o preparo das soluções de impregnação. Os limites do equipamento variam de 0,01 a 200 g, tendo um nível de precisão de $\pm 0,0001$ g.



FIGURA 13 - BALANÇA ANALÍTICA CALIBRADA UTILIZADA NOS EXPERIMENTOS EM BATELADA

FONTE: LACAUTets

3.3.2. Estufa de Aquecimento

A estufa de aquecimento de marca Marconi, modelos MA-035/1 (FIGURA 14), foi utilizada para secar os carvões antes dos experimentos. Seu limite de operação é até 200 °C.



FIGURA 14 - ESTUDA DE AQUECIMENTO DA MARCA MARCONI, MODELO MA 035/1
FONTE: LACAUTets

3.3.3. Incubadora tipo Shaker

A Incubadora tipo Shaker da marca Marconi, modelo MA 410 (FIGURA 15), foi usada nos experimentos em batelada para realização da adsorção e para impregnar os carvões ativados com cobre. O equipamento possui sensibilidade de 0,1 °C e sua faixa de operação é entre 7 e 70 °C. A velocidade de agitação varia de 30 a 240 rotações por minuto (rpm).



FIGURA 15 - INCUBADORA TIPO SHAKER DE MARCA MARCONI, MODELO MA 410.
FONTE: LACAUTets

3.3.4. Analisador de Enxofre e Nitrogênio

O Analisador de enxofre e nitrogênio da marca Elementar, modelo Trace SN Cube (FIGURA 16), foi utilizado para análise quantitativa de todas as amostras de diesel adsorvidos nos experimentos, tanto em batelada como em coluna. Seu limite de detecção é de 3 partes por bilhão para o enxofre.



FIGURA 16 - ANALISADOR DE ENXOFRE E NITROGÊNIO DA MARCA ELEMENTAR, MODELO TRACE SN CUBE

FONTE: LACAUTets

3.4. Equipamentos utilizados na coluna de leito fixo

O estudo em coluna de adsorção em leito fixo foi realizado a partir do trabalho de Schmitt (2013), que efetuou a montagem do sistema. Este sistema é visualizado na FIGURA 17 e consiste em: (1) uma bomba peristáltica da marca Gilson, modelo Miniplus 3, (2) uma coluna de adsorção feita de borosilicato com diâmetro interno de 1,1 cm e comprimento total de 65 cm, (3) termopares para medir as temperaturas de entrada, meio e fim da coluna da marca Full Galpe, modelo TI-07Ri, (4) um banho termostático da marca Lauda, modelo RE212, com controle de temperatura da água utilizada para encamisar a coluna e manter a temperatura estável, válvulas e sistema de amostragem.

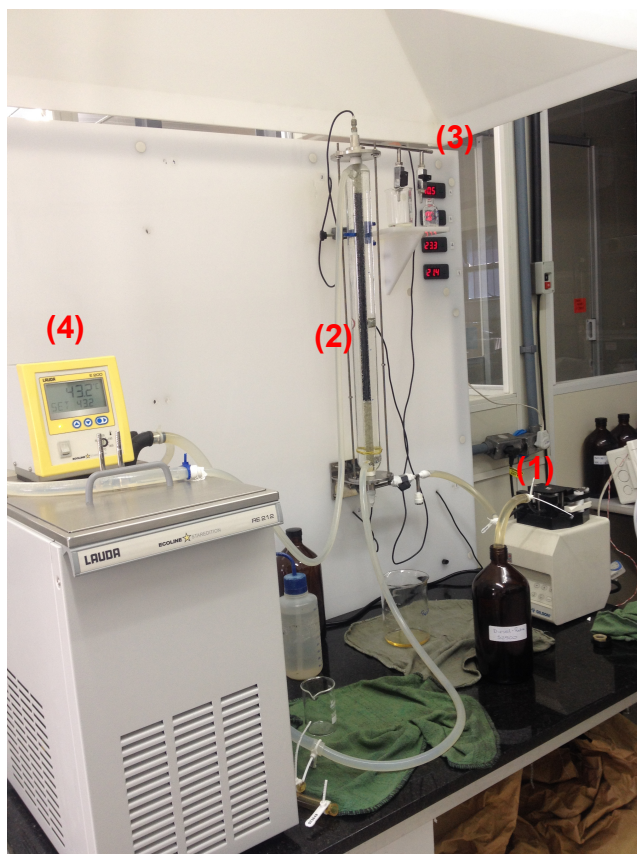
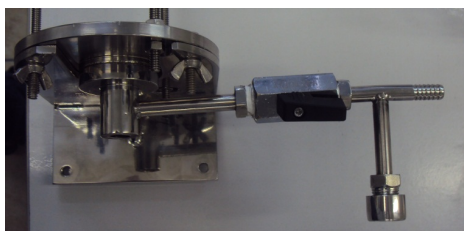


FIGURA 17 - SISTEMA DA COLUNA DE LEITO FIXO DE BANCADA IDENTIFICANDO OS COMPONENTES DO SISTEMA

FONTE: LACAUTets

O suporte para a base da coluna, feito em aço inox, possui entrada para um termopar e um purgador para remover o excesso de diesel após o processo de adsorção (FIGURA 18a). O suporte para o topo da coluna, também de aço inox, é composto de duas válvulas para amostragem e também há a entrada para o termopar (FIGURA 18b).



(a)



(b)

FIGURA 18 - (a) SUPORTE DA BASE DA COLUNA DE LEITO FIXO E (b) SUPORTE DO TOPO DA COLUNA.

FONTE: LACAUTets

Além disso, o sistema também conta com os frascos utilizados para retirar as amostras de diesel adsorvido, pérolas de vidro para delimitar a altura da coluna de carvão ativado e uma coifa para o sistema de exaustão da marca Amazonlab, modelo EA-200.

3.4.1. Calibração dos equipamentos

Os termopares e a bomba peristáltica Gilson Minipuls 3 foram calibrados anteriormente por Schmitt (2013), e somente a verificação periódica para certificação dos dados foram realizados. A vazão da bomba peristáltica era monitorada a cada hora durante o processo, medindo com uma proveta a quantidade retirada durante um minuto.

3.5. Ensaios em Batelada

Para verificar o comportamento dos dois diferentes tipos de carvões ativados, e determinar o carvão com o melhor desempenho para a adsorção dos compostos sulfurados, e principalmente dos nitrogenados, foram feitos os seguintes experimentos: cinética de adsorção, influência da temperatura, otimização da concentração da solução de impregnação e diferença de lotes. Estas análises visam a construção de um pré tratamento para o diesel da carga do HDS.

Antes de qualquer experimento os carvões foram colocados na estufa de aquecimento para remoção da umidade por 12 h na temperatura de 130 °C, método utilizado por Pereira (2011), Ceravolo (2012) e Schmitt (2013). Após a secagem os carvões eram colocados em dessecadores por aproximadamente 2 h para resfriá-los.

3.5.1. Impregnação com CuCl_2

Para realizar a impregnação, após a secagem dos carvões, eles foram colocados em contato com uma solução 0,52 M de CuCl_2 , usando o método estabelecido anteriormente por Pereira (2011).

Este método consiste em, após secar o carvão por 12 h na estufa na temperatura de 130 °C, e deixa-lo atingir a temperatura ambiente no dessecador, cerca de 5 g do carvão foram pesados em Erlenmeyer com tampa. Ao carvão foi adicionado 15 mL da solução de CuCl_2 . Esta solução em contato com o carvão foi deixado sob agitação constante de 150 rpm a 30 °C por 24 h na incubadora tipo shaker. Após o tempo da impregnação, o carvão foi separado da solução por filtração, e novamente seco na estufa por 12 h na temperatura de 130 °C, para posterior utilização.

3.5.2. Influência da temperatura

Os trabalhos anteriores realizados por Pereira (2011) e Ceravolo (2012) demonstraram divergência em relação à temperatura ideal para a adsorção. A cinética (descrita no item 3.5.2. deste trabalho) foi realizada nas duas temperaturas utilizadas por estes autores, 40 e 70 °C. Com a comparação experimental destas duas temperaturas, o cálculo estatístico, usando o programa Minitab, foi realizado para verificar se a temperatura influencia na adsorção.

3.5.3. Diferença de lotes de carvões ativados

A produção industrial de carvão ativado proveniente da casca do coco de babaçu envolve dois processos. O primeiro usa a camada externa do coco para fabricação do carvão, e o segundo usa a camada interna do coco. Visualmente

os lotes possuem diferença, mas para verificar se o lote teria diferença em relação à capacidade adsortiva dos compostos de enxofre e nitrogênio, tanto puros como impregnados com CuCl_2 , um experimento de adsorção comparativa foi realizado.

Para esta comparação foi usado o mesmo método de Pereira (2011), onde 2 g de carvão, puro e impregnado, são colocados em contato com 20 mL de óleo diesel. Esta mistura é colocada na incubadora tipo shaker em uma temperatura fixa. Nestes experimentos a temperatura foi fixada em 40 °C, com uma agitação de 150 rpm por 24 h. O tempo de contato utilizado foi baseado nos trabalhos de Pereira (2011), Ceravolo (2012) e Schmitt (2013), bem como o estudo cinético, em que mostrou que em 24 h o carvão praticamente obteve sua capacidade adsortiva total.

3.5.4. Cinética de Adsorção

O estudo cinético foi realizado para se obter as curvas de adsorção dos carvões CAC2 e CAC3 puros e impregnados, no intuito de verificar as diferenças de comportamento entre lotes e tipos de carvões, bem como, a influência da impregnação.

Para os experimentos de cinética, o procedimento inicial segue como foi descrito anteriormente, onde o carvão, após a primeira secagem e a sua impregnação, novamente é colocado na estufa de aquecimento por 12 h na temperatura de 130 °C para remoção da umidade existente. Após a secagem o material é colocado no dessecador para resfriar.

As amostras da cinética foram feitas com os seguintes tempos de contato: 3 min, 30 min, 1 h, 2 h, 6 h, 18 h, 24 h, 48 h, 72 h e 96 h. As proporções para as reações de adsorção foram de 2 g de carvão para 20 mL de óleo diesel S2500. Após a estabilidade da curva de cinética, a capacidade adsortiva para os compostos sulfurados e nitrogenados do carvão foi calculada usando a Equação 6 e 7.

$$q_S = \frac{\rho_{\text{solução}} \cdot V_{\text{solução}}}{m_{CA}} \cdot (C_{0,S} - C_{f,S}) \quad \text{Equação 6}$$

$$q_N = \frac{\rho_{\text{solução}} \cdot V_{\text{solução}}}{m_{CA}} \cdot (C_{0,N} - C_{f,N}), \quad \text{Equação 7}$$

onde q_S e q_N correspondem à capacidade adsortiva de enxofre (mg S/ g CA) e nitrogênio (mg N/ g CA), respectivamente. A massa de carvão utilizada na adsorção corresponde a m_{CA} (g CA). As concentrações iniciais são dadas por $C_{0,S}$ (ppm S) e $C_{0,N}$ (ppm N) e as finais são $C_{f,S}$ (ppm S) e $C_{f,N}$ (ppm N). A massa específica, $\rho_{\text{solução}}$, é dada em relação ao óleo diesel utilizado. A massa específica do diesel S2500 é mostrada na TABELA 6 do item 3.1.2. visto anteriormente. $V_{\text{solução}}$ é o volume de óleo diesel que entrou em contato com o carvão.

3.5.5. Otimização da concentração da solução de CuCl_2

Visando a otimização dos custos de produção, tendo em vista o custo industrial, foram realizados testes de adsorção com o melhor carvão. Como o objetivo era verificar a possibilidade de diminuir a concentração de CuCl_2 , os experimentos foram efetuados com as seguintes concentrações: 0,42 M, 0,32 M e 0,22 M. O procedimento experimental da impregnação do carvão ativado segue o descrito anteriormente no item 4.5.1. Juntamente com os resultados experimentais a análise estatística foi realizada pelo programa Minitab.

3.6. Coluna de leito fixo

Para os ensaios na coluna de leito fixo o melhor carvão obtido nas análises anteriores foi utilizado. O diesel S2500 foi testado na coluna com o intuito de verificar o comportamento do carvão na adsorção, visando o pré tratamento deste diesel.

3.6.1. Determinação da massa específica real do carvão

O método utilizado para determinar a massa específica foi baseado no trabalho de Schmitt (2013). Água destilada foi adicionada à aproximadamente 2 g de carvão. Para remover o ar contido dentro dos poros do carvão esta mistura foi aquecida até a ebulição da água. Após o carvão decantar a mistura foi esfriada até a temperatura ambiente, para então ser transferida para um balão volumétrico de 100 mL. O balão foi completado com água destilada até atingir a demarcação. Um balão contendo apenas água destilada também foi preparado para obter um padrão sem o carvão. Os dois balões foram então pesados em uma balança analítica. Sabendo a massa específica da água, e tendo a diferença de massa encontrada entre o balão contendo apenas água e o outro com o carvão, foi possível obter o volume ocupado pelo carvão. Com isto, pode-se determinar a sua massa específica usando a Equação 8.

$$\rho_r = \frac{m_{CA}}{V_{CA}} \quad \text{Equação 8}$$

onde ρ_r é a massa específica real (g/mL), m_{CA} é a massa de carvão pesada (g) e V_{CA} é o volume ocupado pelo carvão (mL).

3.6.2. Processo de adsorção em leito fixo

No trabalho realizado por Schmitt (2013) foi relatado que o carvão impregnado possuía melhor desempenho. Então, neste presente trabalho, apenas foi utilizado o carvão impregnado para a obtenção das curvas de ruptura para o diesel S2500. Como a diferença de lotes e a redução da concentração de cobre são fatores importantes para o processo, os dois lotes do melhor carvão impregnado foram testados, bem como a variação da concentração de CuCl_2 .

Schmitt (2013) também constatou que a altura da coluna e o tempo de contato do diesel com o carvão influenciam no processo de adsorção. Nos

experimentos, foram levados em conta os tempos para que fosse obtido uma curva de ruptura completa, do ponto inicial C/C_0 de 0,1 até a saturação, com $C/C_0 = 0,95$. Para a curva dos compostos sulfurados a altura utilizada foi de 40 cm, pois com essa medida foi possível obter a curva completa. Para a obtenção da curva de ruptura completa dos compostos nitrogenados a altura usada foi de 15 cm. A altura da coluna para a adsorção do nitrogênio é menor, devido ao fato do carvão apresentar maior afinidade pelos compostos nitrogenados, levando um tempo mais elevado para alcançar sua saturação. Com isto, se fosse utilizado a altura de 40 cm, haveria um consumo alto de diesel, tornando o processo inviável.

Estas medidas foram mantidas para todos os lotes e também para as diferentes concentrações utilizadas. As condições de operação para os compostos sulfurados e nitrogenados estão descritas na TABELA 7.

TABELA 7 - CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DA COLUNA DE LEITO FIXO PARA OS COMPOSTOS SULFURADOS E NITROGENADOS

Composto	Vazão (mL/min)	Diâmetro da coluna (cm)	Altura da coluna (cm)	Temperatura (°C)	Diesel
Enxofre	0,5	1,1	40	40	S2500
Nitrogênio	0,5	1,1	15	40	S2500

FONTE: O AUTOR (2013)

A temperatura foi estabelecida em 40 °C. Se preferiu, então, trabalhar com uma temperatura mais baixa, pela maior facilidade de controle de estabilidade e manuseio.

O carvão era também previamente seco a 130 °C por 12 h na estufa de aquecimento, e em seguida colocado no dessecador até atingir a temperatura ambiente. Durante o resfriamento do carvão a água da camisa da coluna de adsorção era estabilizada na temperatura de operação. O carvão era previamente pesado e depois cuidadosamente colocado na coluna até atingir a altura desejada. Então era pesado novamente e a diferença de massa era equivalente a que foi posta na coluna. Para delimitar a altura da coluna, pérolas de vidro foram utilizadas antes e depois do carvão, para que houvesse um melhor escoamento no leito e favorecer a dispersão do diesel. O fluxo na coluna era ascendente para reduzir os caminhos preferenciais, e ter maior tempo de

contato do diesel com o carvão. O tempo inicial de adsorção foi considerado quando o diesel teve o primeiro contato com a base da coluna de carvão, e só foi finalizado quando a concentração na saída da coluna estava aproximadamente igual ao da entrada, ou seja, quando a saturação da coluna foi atingida. As amostras foram coletadas em intervalos de tempos fixados e transferidos para frascos de 1,5 mL, que foram lidos posteriormente no Analisador de Enxofre e Nitrogênio.

3.6.3. Análise das curvas de ruptura

Para avaliar o desempenho dos carvões usados na coluna, alguns parâmetros foram calculados:

- Capacidade de adsorção até a saturação do carvão, $q_{sat}(S)$ (mg S/g CA) e $q_{sat}(N)$ (mg N/g CA) através da Equação 9:

$$q_{sat} = \frac{C_0 \cdot Q \cdot 10^{-3}}{m_{CA}} \int_0^{t_{sat}} \left(1 - \frac{C_{sat}}{C_0}\right) dt \quad \text{Equação 9}$$

onde C_0 é a concentração inicial do adsorbato na entrada da coluna (ppm), Q é a vazão volumétrica do fluido (mL/min), m_{CA} é a massa de carvão ativado seco (g), C_{sat} é a concentração do adsorbato no ponto de saturação na saída da coluna (ppm).

- Densidade de empacotamento, ρ_L (g/cm³), pela Equação 10 e a densidade interna do carvão, ρ_{CA} (g/cm³), pela Equação 11:

$$\rho_L = \frac{m_{CA}}{V_L} \quad \text{Equação 10}$$

$$\rho_{CA} = \frac{m_{CA}}{V_L - V_P}, \quad \text{Equação 11}$$

onde m_{CA} é a massa de carvão ativado (g), V_L é o volume do leito de carvão (cm^3) calculado pela Equação 12, e V_p é o volume de poros do carvão (cm^3) calculado através da Equação 13.

$$V_L = \pi \cdot R^2 \cdot h \quad \text{Equação 12}$$

$$V_p = V_{mp} \cdot m_{CA} , \quad \text{Equação 13}$$

em que V_{mp} é o volume de poros, m_{CA} é a massa de carvão seco usada na coluna, R é o raio da coluna e h é a altura do leito.

- Porosidade do leito: porosidade externa do leito (ε_{EL}) pela Equação 14, e porosidade interna do carvão (ε_{CA}) através da Equação 15:

$$\varepsilon_{EL} = 1 - \frac{m_{CA}}{\rho_r \cdot V_L} \quad \text{Equação 14}$$

$$\varepsilon_{CA} = 1 - \frac{m_{CA}}{\rho_{CA} \cdot V_L} , \quad \text{Equação 15}$$

onde m_{CA} é a massa de carvão (g), V_L é o volume do leito (cm^3) calculado pela Equação 12, ρ_r é a massa específica real (g/cm^3) calculada pela Equação 8 e ρ_{CA} é a densidade interna do carvão, calculada pela Equação 11. Para se obter a porosidade do leito faz-se a porosidade externa menos a porosidade interna do carvão, para se eliminar os espaços vazios dos poros, utilizando a Equação 16.

$$\varepsilon_L = \varepsilon_{EL} - \varepsilon_{CA} \quad \text{Equação 16}$$

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização dos carvões ativados

4.1.1. Análise pelo método B.E.T.

Através do método B.E.T. foi obtido a caracterização dos carvões em relação à área superficial externa, área de microporos, volume de poros e o diâmetro de poros, que estão apresentadas na TABELA 8.

TABELA 8 - CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES CAC2 E CAC3 PUROS E IMPREGNADOS PARA OS DOIS LOTES

CARVÕES	ÁREA BET (m ² /g)	ÁREA SUPERFICIAL EXTERNA (m ² /g)	ÁREA DE MICROPOROS (m ² /g)	VOLUME DE POROS (cm ³ /g)	DIÂMETRO DE PORO (Å)
CAC2 1º lote	740,1	75	665,1	0,4377	23,66
CAC2 2º lote	661,4	68,78	592,6	0,3903	23,6
CAC3 1º lote	1310	389,5	920,4	0,9518	29,06
CAC3 2º lote	1215	197,7	1017	0,7073	23,28
CAC2Cu 1º lote	425,9	38,08	387,8	0,2439	22,91
CAC2Cu 2º lote	568	78,05	490	0,3526	24,83
CAC3Cu 1º lote	1182	431,9	750,4	0,9183	31,07
CAC3Cu 2º lote	850,1	133,2	717	0,5000	23,53

FONTE: O AUTOR (2013)

Pereira (2011) detectou que o melhor carvão para a adsorção de compostos sulfurados em diesel sintético foi o CAC2 impregnado com CuCl₂, que conseguiu alcançar uma melhora na capacidade adsorptiva de 30% em relação ao mesmo carvão puro. Ceravolo (2012), através do estudo em relação ao comportamento dos carvões em diesel comercial S500, mostrou uma melhor capacidade adsorptiva dos compostos sulfurados e nitrogenados para o CAC3 puro. Schmitt (2013) apresentou o estudo preliminar em coluna de leito fixo com

o diesel comercial S250, onde o carvão de melhor capacidade adsortiva dos compostos sulfurados e nitrogenados foi o CAC3 impregnado com CuCl_2 .

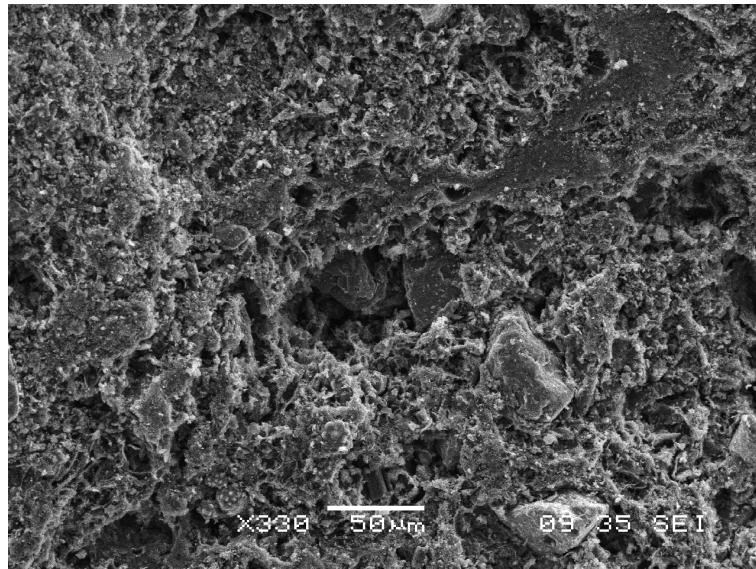
Pelos dados é possível perceber que os carvões tem uma área BET alta, independente do tipo e lote de carvão. Quando impregnados a redução na área BET é evidente e, segundo Wang *et al.* (2013), ocorre devido à ocupação dos íons do metal nos poros do carvão. Sun *et al.* (2013) também explicam que a maior área superficial externa e o volume de poros ocorre quando o material é mesoporo e macroporoso. Comparando os diâmetros dos poros dos carvões, utilizando a TABELA 3, que foi mostrada no item 2.7.1, o carvão que possui diâmetro de poros de 20 a 500 Å é considerado mesoporo. Com isto, os dois carvões estudados neste trabalho são mesoporosos, e portanto, como Sentorun-Shalaby, Ma e Song (2013) sugerem, a adsorção tende a ser facilitada.

Conforme Sentorun-Shalaby, Ma e Song (2013), a impregnação do carvão faz com que os íons do metal se liguem com os grupos funcionais nos poros do material. Moosavi *et al.* (2012), indicam que o cobre pode se ligar nestes grupos funcionais nas formas de Cu^+ ou Cu^{+2} . Com isto, ocorre a redução da área superficial externa, bem como o volume de poros, evidenciado também por Kim *et al.* (2010).

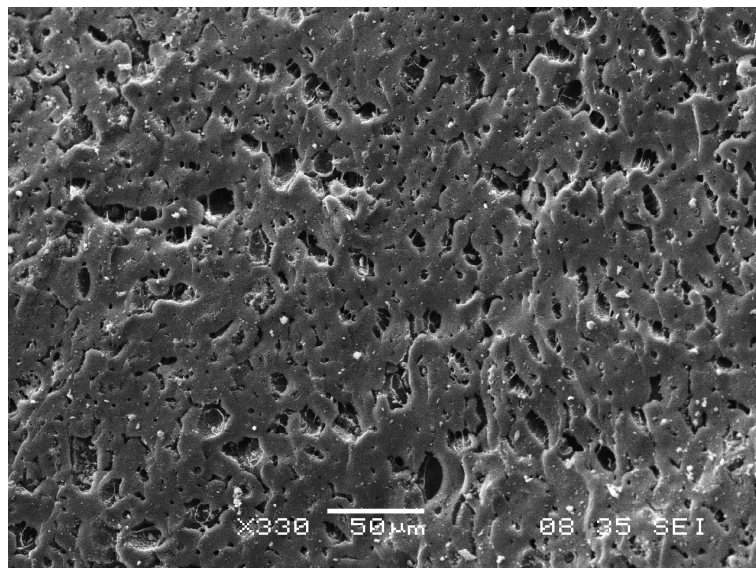
Porém, nos casos da impregnação do CAC2 do 2º lote e do CAC3 do 1º lote onde a área superficial externa aumentou, segundo Lagos *et al.* (2009), pode ser considerado que o metal não se depositou nos poros e sim mais externamente na superfície do carvão, causando esse aumento na área.

4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para complementar as análises das características dos carvões, também foi realizado uma microscopia eletrônica de varredura, com análise de EDS nos dois lotes de carvões puros e impregnados.



(a) CAC2 1º lote puro com um grau de aumento de 330 vezes



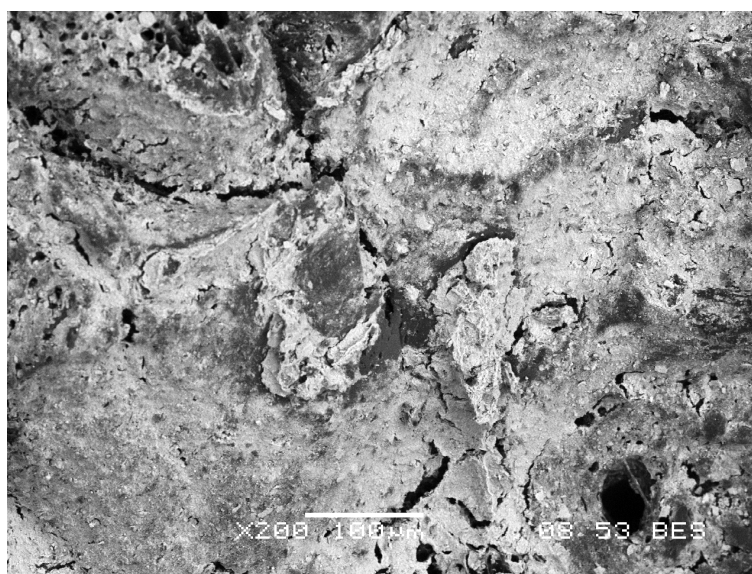
(b) CAC2 2º lote puro com grau de aumento de 330 vezes

FIGURA 19 - CARVÃO ATIVADO CAC2 PURO DOS DOIS LOTES DE PRODUÇÃO, (a) 1º LOTE E (b) 2º LOTE.

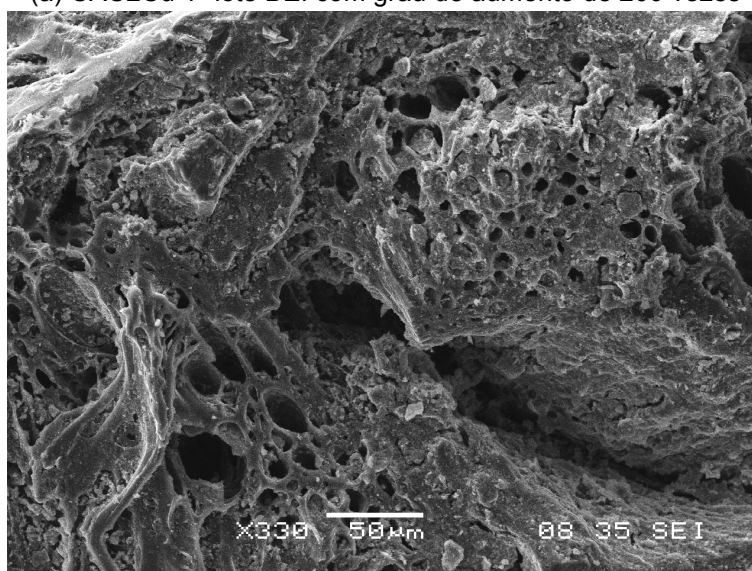
FONTE: O AUTOR (2013)

Na FIGURA 19, nota-se que a superfície do carvão CAC2 do 1º lote é mais porosa (FIGURA 19(a)) do que o CAC2 do 2º lote (FIGURA 19(b)). Segundo o estudo de Guo e Lua (2002), a maior área superficial e volume de poro do carvão ativado está ligado à porosidade da superfície, o que foi evidenciado na TABELA 8 do item 4.1.1., que mostra o CAC2 do 1º lote com uma maior porosidade, devido a sua área superficial externa e volume de poros maiores que o 2º lote.

Quando os carvões foram impregnados, a superfície do CAC2Cu do 1º lote, visualizada pela FIGURA 20(b) com os elétrons secundários (SEI), ficou praticamente coberta pela camada de cobre. A imagem feita com os elétrons retroespalhados (BEI), ilustrada pela FIGURA 20(a), mostra uma camada clara, referente ao cobre impregnado. Como consequência da grande quantidade de cobre depositada na superfície do carvão, ocorre uma grande redução da sua área superficial externa e do seu volume de poros. Levasseur *et al.* (2011) verificaram que isto é prejudicial para a adsorção, pois os compostos sulfurados e nitrogenados são adsorvidos, principalmente pelos poros do carvão.



(a) CAC2Cu 1º lote BEI com grau de aumento de 200 vezes



(b) CAC2Cu 1º lote SEI com grau de aumento de 330 vezes

FIGURA 20 - CARVÃO ATIVADO CAC2 IMPREGNADO COM CuCl_2 DO 1º LOTE USANDO (a) A TÉCNICA DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS E (b) DOS ELÉTRONS SECUNDÁRIOS. FONTE: O AUTOR (2013)

Para certificar a presença de cobre na superfície, assim como Levasseur *et al.* (2011) argumentam, uma análise de EDS foi realizada. Através da FIGURA 21, tem-se o gráfico de uma região selecionada da superfície do carvão.

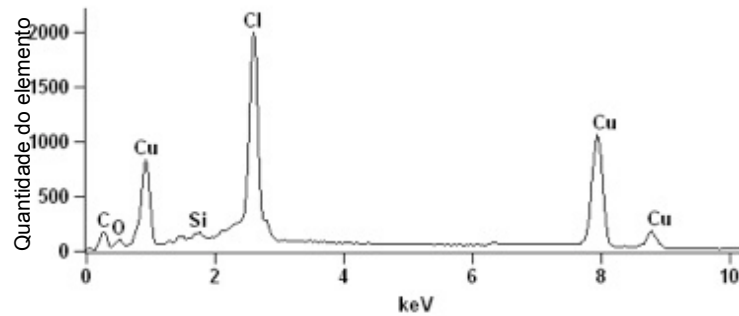
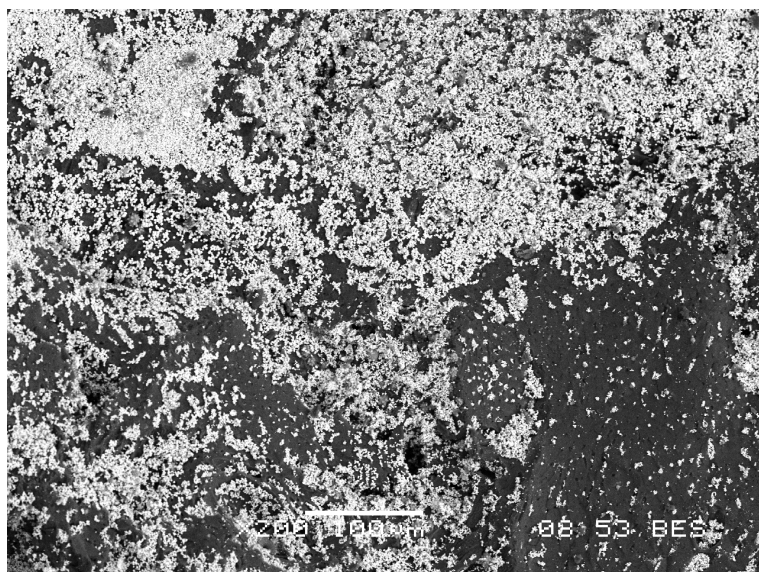


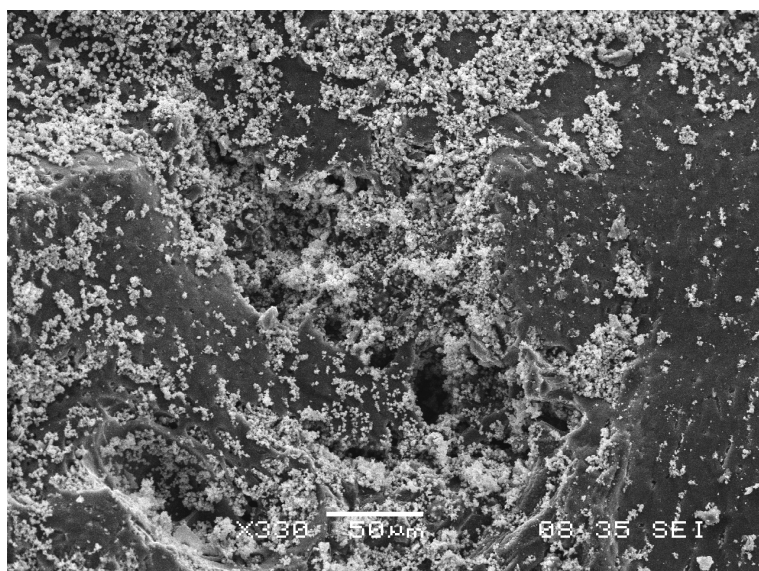
FIGURA 21 - GRÁFICO DA ANÁLISE DE EDS DO CARVÃO ATIVADO CAC2Cu DO 2º LOTE.
FONTE: O AUTOR (2013)

A quantidade encontrada através do EDS foi de cerca de 24% cobre (Cu), 14% cloro (Cl), 8% oxigênio (O), e 50% carbono (C), mostrando assim efetivamente que os pontos mais claros da imagem indicam a presença de cobre no carvão.

O carvão impregnado CAC2Cu do 2º lote, com uma área superficial externa maior devido à sua superfície mais lisa, teve o cobre depositado na sua superfície em forma de grãos, como mostra a FIGURA 22(a) através dos elétrons retroespalhados. Este grãos foram visíveis inclusive pela imagem com os elétrons secundários (FIGURA 22(b)).



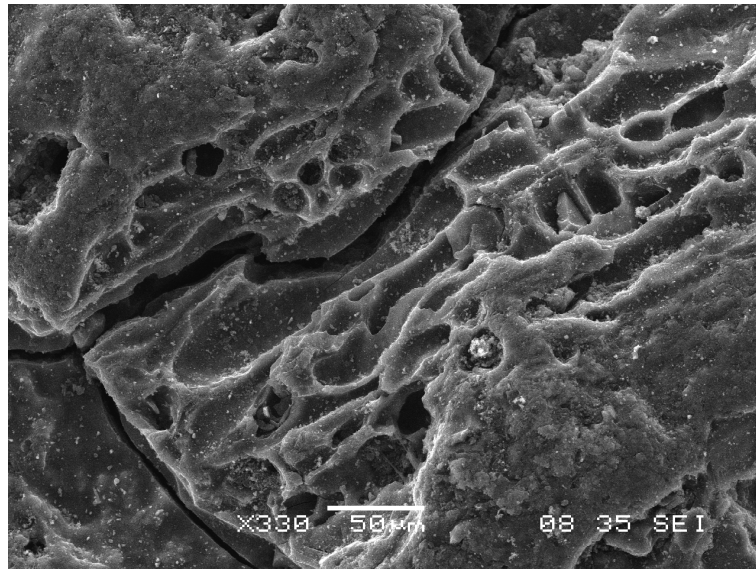
(a) CAC2Cu 2º lote BEI com grau de aumento de 200 vezes



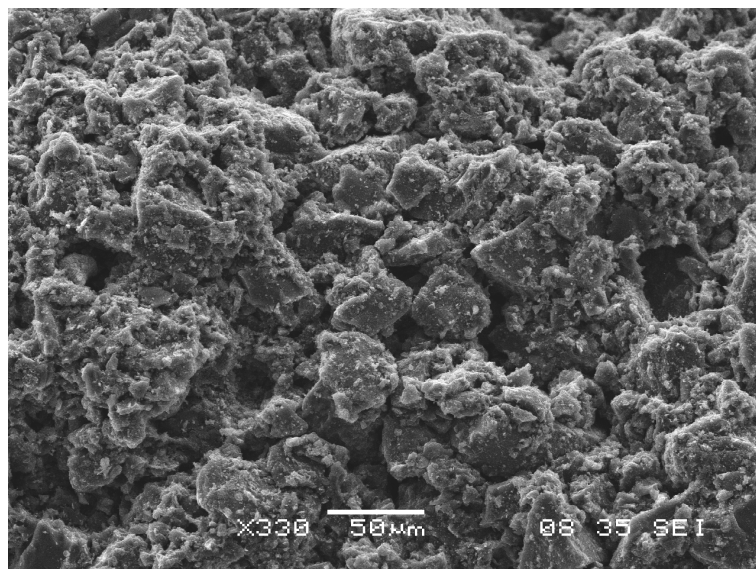
(b) CAC2Cu 2º lote SEI com grau de aumento de 330 vezes

FIGURA 22 - CARVÃO ATIVADO CAC2 IMPREGNADO COM CuCl_2 DO 2º LOTE USANDO (a) A TÉCNICA DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS E (b) DO ELÉTRONS SECUNDÁRIOS. FONTE: O AUTOR (2013)

Em relação ao carvão CAC3, a diferença entre os lotes é bastante evidentes. O CAC3 do 1º lote possui mais poros internos tendo a camada superior mais lisa (FIGURA 23(a)). O carvão CAC3 do 2º lote é mais poroso externamente (FIGURA 23(b)).



(a) CAC3 puro 1º lote SEI com grau de aumento de 330 vezes

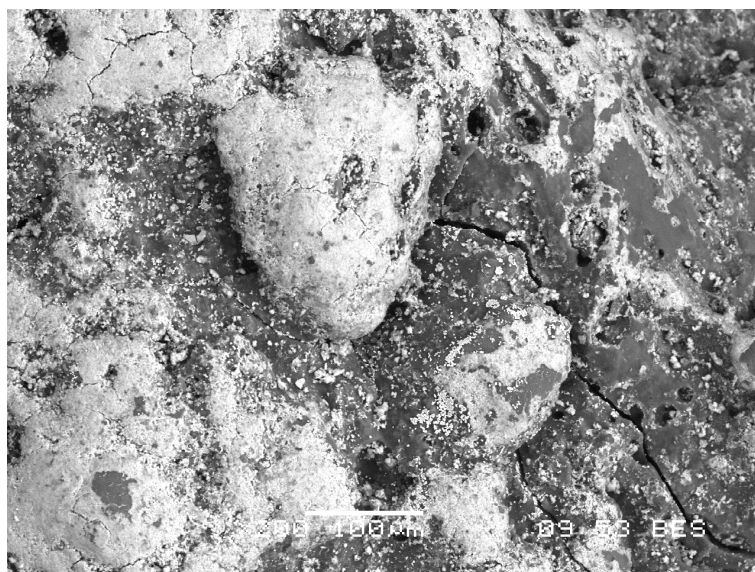


(b) CAC3 puro 2º lote SEI com grau de aumento de 330 vezes

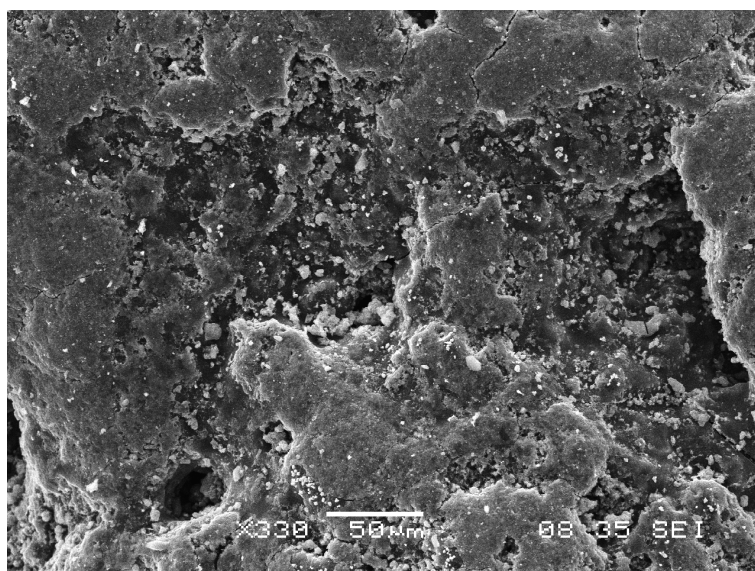
FIGURA 23 - CARVÃO ATIVADO CAC3 PURO DO (a) 1º LOTE DE PRODUÇÃO E (b) DO 2º LOTE.

FONTE: O AUTOR (2013)

Quando o carvão CAC3 do 1º lote foi impregnado, o mesmo comportamento em relação à formação de uma camada de cobre cobrindo a superfície do carvão foi evidenciado, como mostra a FIGURA 24(a) com os elétrons retroespalhados. Usando a técnica dos elétrons secundários, mostrada pela FIGURA 24(b), a camada de cobre não é visualizada. A formação desta camada superficial de cobre também ocasionou o aumento da sua área superficial externa, como foi verificado na TABELA 8 do item 4.1.1.



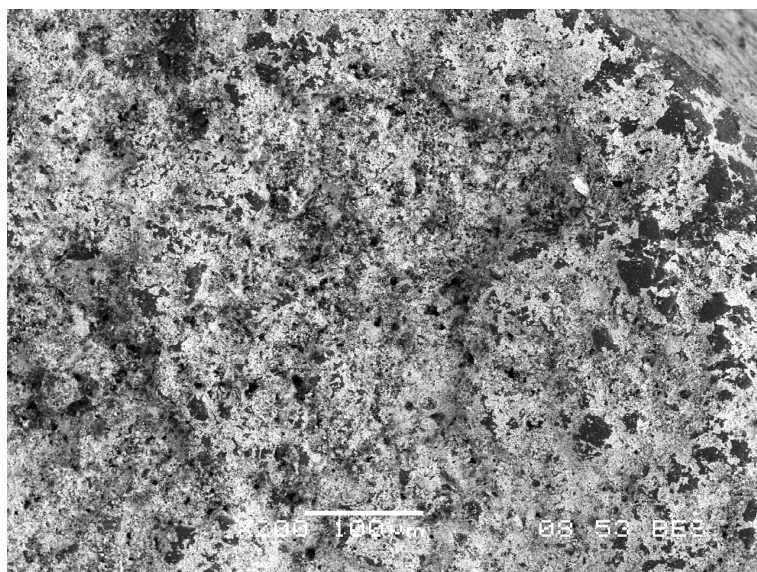
(a) CAC3Cu 1º lote BEI com grau de aumento de 200 vezes



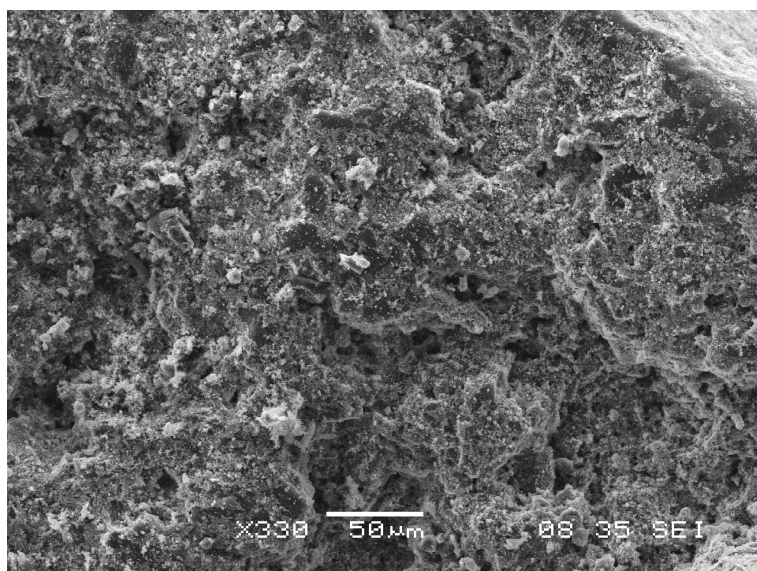
(b) CAC3Cu 1º lote SEI com grau de aumento de 330 vezes

FIGURA 24 - CARVÃO ATIVADO CAC3 IMPREGNADO COM CuCl_2 DO 1º LOTE USANDO (a) A TÉCNICA DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS E (b) DOS ELÉTRONS SECUNDÁRIOS. FONTE: O AUTOR (2013)

Em relação ao carvão CAC3 do 2º lote, como sua superfície apresentou mais aglomerados (FIGURA 25(b)), quando impregnado ocasionou uma melhor distribuição do cobre, sem o bloqueio dos poros do carvão, visualizado pela FIGURA 25(a). Neste caso, houve a diminuição da área superficial externa como indicou a TABELA 8 do item 4.1.1.



(a) CAC3Cu 2º lote BEI com grau de aumento de 200 vezes



(b) CAC3Cu 2º lote SEI com grau de aumento de 330 vezes

FIGURA 25 - CARVÃO ATIVADO CAC3 IMPREGNADO COM CuCl_2 DO 2º LOTE USANDO (a) A TÉCNICA DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS E (b) DOS ELÉTRONS SECUNDÁRIOS.
FONTE: O AUTOR (2013)

4.2. Ensaios em Batelada

4.2.1. Influência da temperatura

Nos trabalhos anteriores de Pereira (2011) e Ceravolo (2012) houve uma divergência na questão da temperatura ideal para a adsorção, portanto um novo estudo foi realizado com cálculo estatístico, através do programa Minitab, para verificar a confiabilidade dos dados. Na TABELA 9 seguem os dados das quantidades de enxofre restantes no diesel S250 após 24 h de adsorção na incubadora tipo shaker, que foram realizados em triplicata. Como o interesse estava na diferença entre as médias das amostras das duas temperaturas, o diesel utilizado foi o S250, devido à maior praticidade para leitura no equipamento. Este diesel também foi caracterizado da mesma forma que o diesel S2500, descrito no item 3.1.2. O carvão usado para esta verificação foi o CAC3 do 2º lote impregnado com a solução de CuCl_2 na concentração de 0,52 M.

TABELA 9 - DADOS DAS QUANTIDADES DE ENXOFRE RESTANTES NO DIESEL S250 APÓS ADSORÇÃO NAS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C E O CÁLCULO DA MÉDIA E DESVIO PADRÃO DOS DADOS

TEMPERATURA (°C)	AMOSTRA 1 (ppm)	AMOSTRA 2 (ppm)	AMOSTRA 3 (ppm)	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
40	131,9	134,6	137,1	134,53	2,60
70	136,3	142,5	137,7	138,83	3,25

FONTE: O AUTOR (2013)

Utilizando os dados gerados em triplicata, foi realizado o teste T para duas amostras. Este teste consiste no cálculo do intervalo de confiança para a diferença das médias das duas temperaturas. O valor de probabilidade (P) calculado foi de 0,172, ou seja, não há a probabilidade dos valores estarem fora da faixa de 95 % de confiança, pois o valor de P se encontra dentro desta faixa. Então, não existe diferença estatística entre as duas temperaturas analisadas no processo de adsorção. O que mostra que os carvões realizam,

preferencialmente, uma adsorção física, como Lee e Park (2002) sugerem, podendo assim realizar os experimentos na temperatura de 40 °C.

4.2.2. Diferença de Lotes

Para verificar se existia diferença entre os lotes dos carvões ativados, foram realizados ensaios com o CAC2 e o CAC3 puros e impregnados com CuCl_2 na concentração padrão inicial de 0,52 M. Nas reações a temperatura estabelecida foi de 40 °C. Os dados obtidos a partir da adsorção do carvão CAC2 puro e impregnado estão na TABELA 10. Para o carvão CAC3 puro e impregnado os dados são apresentados na TABELA 11. As reações foram realizadas em triplicata.

Como o intuito deste trabalho era verificar a eficácia dos carvões em relação ao diesel da carga do HDS (S2500) na coluna de leito fixo, os testes para comparação dos lotes foram realizados com este diesel, assim seria possível determinar qual o melhor carvão para se utilizar na coluna de adsorção.

TABELA 10 - DADOS DAS QUANTIDADES RESTANTES DE ENXOFRE E NITROGÊNIO NO DIESEL S2500 APÓS ADSORÇÃO DO CARVÃO CAC2 PURO E IMPREGNADO DOS DOIS LOTES DE PRODUÇÃO

AMOSTRA CAC2	REPETIÇÕES	S (ppm)	MÉDIA	q_s (mg S/g CA)	N (ppm)	MÉDIA	q_N (mg N/g CA)
Branco S2500		2686	-		388	-	
CAC2 1L S2500	1	2494	2.519	1,41	346	339	0,41
	2	2522			337		
	3	2540			335		
CAC2 2L S2500	1	2537	2.506	1,52	317	305	0,70
	2	2487			302		
	3	2495			297		
CAC2Cu 1L S2500	1	2559	2.553	1,13	242	237	1,28
	2	2568			238		
	3	2533			231		
CAC2Cu 2L S2500	1	2550	2.381	2,58	220	193	1,65
	2	2549			220		
	3	2046			138		

FONTE: O AUTOR (2013)

TABELA 11 - DADOS DAS QUANTIDADES RESTANTES DE ENXOFRE E NITROGÊNIO NO DIESEL S2500 APÓS ADSORÇÃO DO CARVÃO CAC3 PURO E IMPREGNADO DOS DOIS LOTES DE PRODUÇÃO

AMOSTRA CAC3	REPETIÇÕES	S (ppm)	MÉDIA	q _s (mg S/g CA)	N (ppm)	MÉDIA	q _N (mg N/g CA)
Branco S2500		2.686	-		388		
CAC3 1L S2500	1	2381	2.409	2,34	120	123	2,24
	2	2407			121		
	3	2439			128		
CAC3 2L S2500	1	2455	2.425	2,21	215	216	1,46
	2	2408			217		
	3	2410			215		
CAC3Cu 1L S2500	1	2298	2.256	3,63	93	83	2,58
	2	2223			78		
	3	2248			76		
CAC3Cu 2L S2500	1	2321	2.326	3,05	80	77	2,63
	2	2301			76		
	3	2355			77		

FONTE: O AUTOR (2013)

Os carvões CAC2Cu do 1º e do 2º lote, bem como o CAC3Cu do 1º e do 2º lote, são os carvões impregnados com a solução 0,52 M de CuCl₂. O objetivo do estudo do comportamento dos diferentes lotes era determinar o melhor carvão em relação à remoção dos compostos nitrogenados, devido à proposta de um pré tratamento para o diesel, mas também que tivesse bom desempenho na remoção dos compostos sulfurados. A importância da remoção dos compostos nitrogenados foi evidenciado por Yang *et al.* (2005), que mostraram que ao remover o nitrogênio antes do HDS, o processo ocorria mais rapidamente, pois não havia competição com os compostos sulfurados. Sano *et al.* (2004b) também verificaram que removendo o nitrogênio até restar menos de 60 ppm no diesel, quando ocorre o HDS, o limite da quantidade de enxofre atinge quantidades inferiores a 15 ppm.

Em relação à capacidade de adsorção dos carvões, assim como Kim *et al.* (2010) verificaram, ao se impregnar o carvão ativado com CuCl₂ a capacidade de remoção dos compostos sulfurados melhorava. Porém, para o CAC2Cu do 1º lote, após a impregnação sua capacidade adsotiva (q_s) para o enxofre diminuiu em relação ao CAC2 puro (TABELA 10). No caso do CAC2Cu do 2º lote ocorreu um ponto fora do padrão das outras amostras. É possível que tenha ocorrido um erro de leitura da amostra, ou no experimento. Em relação à capacidade

adsortiva do nitrogênio (q_N), após a impregnação dos dois lotes houve a melhora na remoção destes compostos.

Para o CAC3, a relação de aumento da capacidade adsortiva após a impregnação do carvão foi comprovada, tanto para remoção dos compostos sulfurados como para os nitrogenados (TABELA 11). O CAC3 apresentou melhor desempenho, mesmo puro.

Com estes dados foi feito o cálculo estatístico, utilizando a ferramenta ANOVA do programa Minitab, para que se pudesse determinar a diferença significativa entre os lotes de carvões puros e impregnados.

Através do cálculo ANOVA, foi obtido o valor F de 47,7, o qual se encontra acima do valor teórico para um intervalo de confiança de 95 %, $F = 7,71$. Isto sugere que existe diferença entre os lotes do carvão para a remoção de enxofre.

Para se realizar as comparações entre os carvões foi usado o teste de Tukey, também com 95 % de confiabilidade. Este teste consiste na comparação das médias das amostras que serão analisadas. O nível de confiança é determinado e verifica-se a probabilidade de conter um valor, da comparação entre as médias, fora da margem estabelecida.

Segundo o teste Tukey, se no intervalo obtido, entre os valores inferiores até os superiores, conter o ponto zero significa que não existe diferença significativa entre as médias dos materiais analisados.

Seguem as relações obtidas da diferença entre os valores inferiores, centrais e superiores das comparações entre as médias dos carvões nas Tabelas 12 a 18.

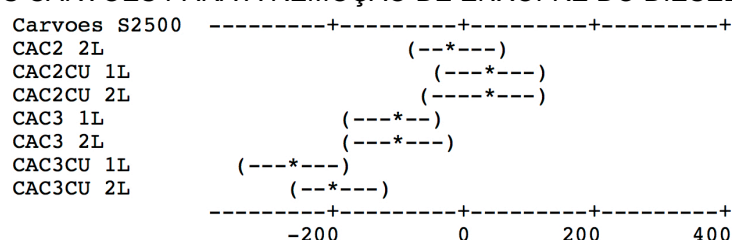
TABELA 12 - TESTE TUKEY DO CAC2 DO 1º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500

CARVÕES	VALOR INFERIOR (ppm)	VALOR CENTRAL (ppm)	VALOR SUPERIOR (ppm)
CAC2 2º lote	-88,5	-12,3	63,8
CAC2Cu 1º lote	-41,5	34,7	110,8
CAC2Cu 2º lote	-54,3	30,8	115,9
CAC3 1º lote	-185,8	-109,7	-33,5
CAC3 2º lote	-170,5	-94,3	-18,2
CAC3Cu 1º lote	-338,5	-262,3	-186,2
CAC3Cu 2º lote	-269,1	-193,0	-116,9

FONTE: O AUTOR (2013)

Pela TABELA 12 o carvão CAC2 1º lote não apresentou diferença significativa para a adsorção dos compostos sulfurados em relação ao CAC2 2º lote, e também entre os carvões CAC2Cu do 1º e do 2º lote. Porém, o CAC2 1º lote apresentou diferença entre todos os carvões CAC3. Esta relação pode ser melhor visualizada através da FIGURA 26, onde os intervalos que passam pelo ponto zero do gráfico são aqueles carvões que não apresentaram diferença significativa em relação ao CAC2 do 1º lote.

FIGURA 26 – GRÁFICO DA COMPARAÇÃO DO CAC2 DO 1º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA A REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500



FONTE: O AUTOR (2013)

Quando o CAC2 2º lote foi comparado com o CAC2Cu do 1º e do 2º lote (TABELA 13), conseqüentemente, também não apresentou diferença. O CAC2 do 2º lote mostrou diferença entre todos os carvões CAC3.

TABELA 13 - TESTE TUKEY DO CAC2 DO 2º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500

CARVÕES	VALOR INFERIOR (ppm)	VALOR CENTRAL (ppm)	VALOR SUPERIOR (ppm)
CAC2Cu 1º lote	-29,1	47,0	123,1
CAC2Cu 2º lote	-41,9	43,2	128,3
CAC3 1º lote	-173,5	-97,3	-21,2
CAC3 2º lote	-158,1	-82,0	-5,9
CAC3Cu 1º lote	-326,1	-250,0	-173,9
CAC3Cu 2º lote	-256,8	-180,7	-104,5

FONTE: O AUTOR (2013)

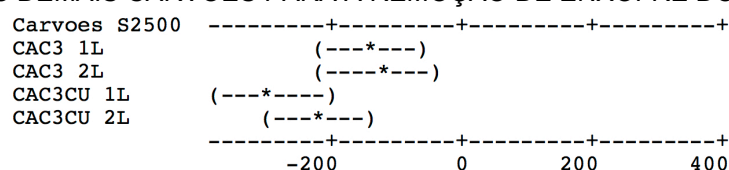
Através da FIGURA 27 é possível verificar estas relações entre o CAC2 do 2º lote e os demais apresentadas anteriormente.

TABELA 15 - TESTE TUKEY DO CAC2 IMPREGNADO COM COBRE DO 2º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500

CARVÕES	VALOR INFERIOR (ppm)	VALOR CENTRAL (ppm)	VALOR SUPERIOR (ppm)
CAC3 1º lote	-225,6	-140,5	-55,4
CAC3 2º lote	-210,3	-125,2	-40,1
CAC3Cu 1º lote	-378,3	-293,2	-208,1
CAC3Cu 2º lote	-308,9	-223,8	-138,7

FONTE: O AUTOR (2013)

FIGURA 29 - GRÁFICO DA COMPARAÇÃO DO CAC2 IMPREGNADO DO 2º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA A REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500



FONTE: O AUTOR (2013)

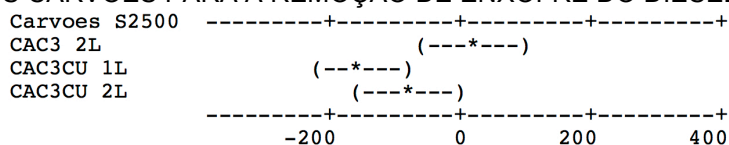
Em relação à comparação entre o CAC3 do 1º lote com o CAC3 do 2º lote, os resultados mostraram que não há uma diferença significativa na adsorção, mas em relação ao CAC3Cu do 1º e do 2º lote sim, existe diferença (TABELA 16), e podem ser visualizadas através da FIGURA 30.

TABELA 16 - TESTE TUKEY DO CAC3 DO 1º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500

CARVÕES	VALOR INFERIOR (ppm)	VALOR CENTRAL (ppm)	VALOR SUPERIOR (ppm)
CAC3 2º lote	-60,8	15,3	91,5
CAC3Cu 1º lote	-228,8	-152,7	-76,5
CAC3Cu 2º lote	-159,5	-83,3	-7,2

FONTE: O AUTOR (2013)

FIGURA 30 - GRÁFICO DA COMPARAÇÃO DO CAC3 DO 1º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA A REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500



FONTE: O AUTOR (2013)

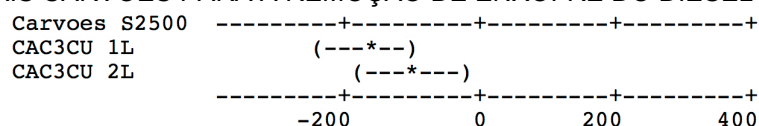
O CAC3 do 2º lote também apresentou diferença entre os resultados dos seus carvões impregnados CAC3Cu do 1º e do 2º lote (TABELA 17), visualizado pela FIGURA 31.

TABELA 17 - TESTE TUKEY DO CAC3 DO 2º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500

CARVÕES	VALOR INFERIOR (ppm)	VALOR CENTRAL (ppm)	VALOR SUPERIOR (ppm)
CAC3Cu 1º lote	-244,1	-168,0	-91,9
CAC3Cu 2º lote	-174,8	-98,7	-22,5

FONTE: O AUTOR (2013)

FIGURA 31 - GRÁFICO DA COMPARAÇÃO DO CAC3 DO 2º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA A REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500



FONTE: O AUTOR (2013)

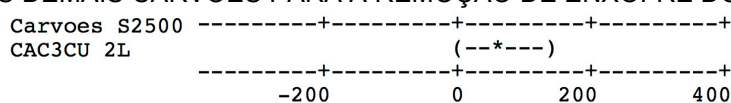
Quando realizada a análise comparativa apenas entre os dois lotes do CAC3 impregnados, não foi verificado diferença significativa (TABELA 18). Através da FIGURA 32 pode-se visualizar esta semelhança.

TABELA 18 - TESTE TUKEY DO CAC3 IMPREGNADO COM COBRE DO 1º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500

CARVÕES	VALOR INFERIOR (ppm)	VALOR CENTRAL (ppm)	VALOR SUPERIOR (ppm)
CAC3Cu 2º lote	-6,79	69,3	145,5

FONTE: O AUTOR (2013)

FIGURA 32 - GRÁFICO DA COMPARAÇÃO DO CAC3 IMPREGNADO DO 1º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA A REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500



FONTE: O AUTOR (2013)

Este fato mostra que ao se impregnar o carvão, a capacidade de adsorção dos compostos sulfurados melhora. Assim como Lee e Park (2002) evidenciaram em seu trabalho, ao impregnar o carvão com KOH o volume de microporos diminui, juntamente com sua área superficial, porém, mesmo com essa redução os grupos funcionais, agora oxidados, da superfície do carvão melhoram sua capacidade adsortiva, assim como os íons de cobre estudados por Kim *et al.* (2010).

Para a adsorção dos compostos nitrogenados a ferramenta estatística ANOVA do programa Minitab, também foi utilizada. Os resultados do teste Tukey estão apresentados nas Tabelas de 19 a 25.

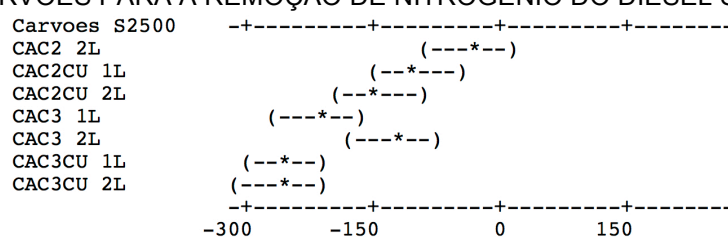
TABELA 19 - TESTE TUKEY DO CAC2 DO 1º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500

CARVÕES	VALOR INFERIOR (ppm)	VALOR CENTRAL (ppm)	VALOR SUPERIOR (ppm)
CAC2 2º lote	-80,2	-34,0	12,2
CAC2Cu 1º lote	-148,5	-102,3	-56,2
CAC2Cu 2º lote	-212,0	-160,3	-108,7
CAC3 1º lote	-262,5	-216,3	-170,2
CAC3 2º lote	-169,8	-123,7	-77,5
CAC3Cu 1º lote	-303,2	-257,0	-210,8
CAC3Cu 2º lote	-307,8	-261,7	-215,5

FONTE: O AUTOR (2013)

Os resultados mostram que o CAC2 puro do 1º lote, em comparação com o 2º lote, não apresentou diferença significativa. Porém, comparando com o CAC2Cu do 1º e do 2º lote, assim como, os carvões CAC3 puros e impregnados, foi evidenciado um desempenho significativamente diferente (TABELA 19), como mostra a FIGURA 33.

FIGURA 33 - GRÁFICO DA COMPARAÇÃO DO CAC2 DO 1º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA A REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500



FONTE: O AUTOR (2013)

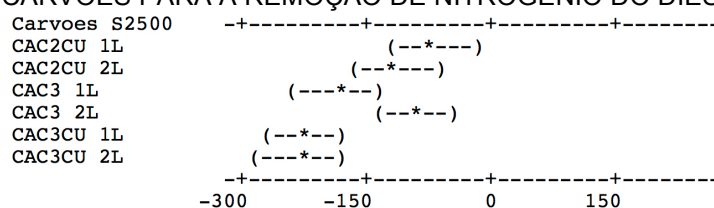
Quando o carvão CAC2 do 2º lote foi comparado com o CAC2Cu do 1º e do 2º lote, ele apresentou uma diferença., assim como em relação ao CAC3 do 1º e do 2º lote, puros e impregnados (TABELA 20), ilustrado pela FIGURA 34.

TABELA 20 - TESTE TUKEY DO CAC2 DO 2º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500

CARVÕES	VALOR INFERIOR (ppm)	VALOR CENTRAL (ppm)	VALOR SUPERIOR (ppm)
CAC2Cu 1º lote	-114,5	-68,3	-22,2
CAC2Cu 2º lote	-178,0	-126,3	-74,7
CAC3 1º lote	-228,5	-182,3	-136,2
CAC3 2º lote	-135,8	-89,7	-43,5
CAC3Cu 1º lote	-269,2	-223,0	-176,8
CAC3Cu 2º lote	-273,8	-227,7	-181,5

FONTE: O AUTOR (2013)

FIGURA 34 - GRÁFICO DA COMPARAÇÃO DO CAC2 DO 2º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA A REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500



FONTE: O AUTOR (2013)

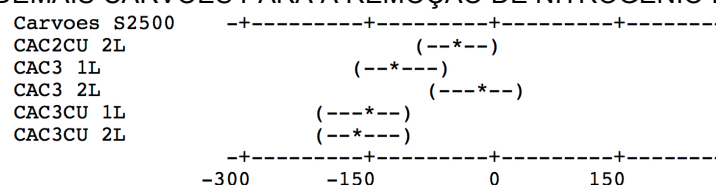
O carvão impregnado CAC2Cu do 1º lote, em relação ao CAC2Cu do 2º lote, apresentou diferença nos resultados (TABELA 21). Este fato pode estar relacionado com o aumento da área superficial externa do carvão CAC2Cu do 2º lote. Segundo Subhan *et al.* (2012), se a quantidade de metal impregnada for excessiva, pode ocasionar o bloqueio dos poros dos carvões diminuindo sua capacidade adsorptiva. Comparando o CAC2Cu do 1º lote com os carvões CAC3 puros e impregnados, também houve diferenças entre eles, que também podem ser evidenciadas pela FIGURA 35.

TABELA 21 - TESTE TUKEY DO CAC2 IMPREGNADO COM COBRE DO 1º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500

CARVÕES	VALOR INFERIOR (ppm)	VALOR CENTRAL (ppm)	VALOR SUPERIOR (ppm)
CAC2Cu 2º lote	-109,6	-58,0	-6,4
CAC3 1º lote	-160,2	-114,0	-67,8
CAC3 2º lote	-67,5	-21,3	24,8
CAC3Cu 1º lote	-200,8	-154,7	-108,5
CAC3Cu 2º lote	-205,5	-159,3	-113,2

FONTE: O AUTOR (2013)

FIGURA 35 - GRÁFICO DA COMPARAÇÃO DO CAC2 IMPREGNADO DO 1º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA A REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500



FONTE: O AUTOR (2013)

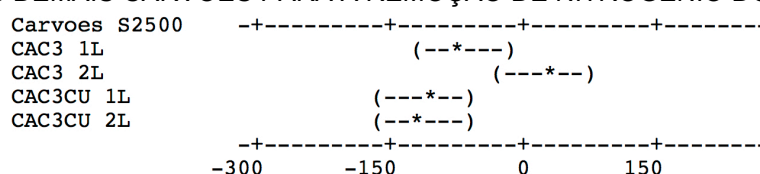
As comparações do CAC2Cu do 2º lote em relação aos carvões CAC3 puros e impregnados, apenas com o CAC3 puro do 2º lote não apresentou diferença (TABELA 22). A FIGURA 36 ilustra esse comportamento.

TABELA 22 - TESTE TUKEY DO CAC2 IMPREGNADO COM COBRE DO 2º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500

CARVÕES	VALOR INFERIOR (ppm)	VALOR CENTRAL (ppm)	VALOR SUPERIOR (ppm)
CAC3 1º lote	-107,6	-56,0	-4,4
CAC3 2º lote	-15,0	36,7	88,3
CAC3Cu 1º lote	-148,3	-96,7	-45,0
CAC3Cu 2ºlote	-153,0	-101,3	-49,7

FONTE: O AUTOR (2013)

FIGURA 36 - GRÁFICO DA COMPARAÇÃO DO CAC2 IMPREGNADO DO 2º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA A REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500



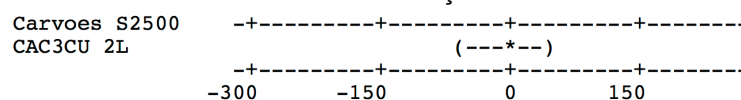
FONTE: O AUTOR (2013)

Em relação à comparação do carvão CAC3 puro do 1º lote com o 2º lote, foi evidenciado uma diferença significativa entre os resultados (TABELA 23). Porém, quando o mesmo carvão foi comparado com o CAC3Cu do 1º e do 2º lote, não houve diferença, como mostra também a FIGURA 37.

TABELA 23 - TESTE TUKEY DO CAC3 DO 1º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500

CARVÕES	VALOR INFERIOR (ppm)	VALOR CENTRAL (ppm)	VALOR SUPERIOR (ppm)
CAC3 2º lote	46,5	92,7	138,8
CAC3Cu 1º lote	-86,8	-40,7	5,5
CAC3Cu 2ºlote	-91,5	-45,3	0,8

FIGURA 39 - GRÁFICO DA COMPARAÇÃO DO CAC3 IMPREGNADO DO 1º LOTE EM RELAÇÃO AOS DEMAIS CARVÕES PARA A REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500



FONTE: O AUTOR (2013)

Dentro de todas as comparações realizadas para os compostos sulfurados e nitrogenados, em relação à diferença dos lotes de carvões e se a impregnação influenciava na adsorção, percebe-se que ao se impregnar os carvões a diferença entre os seus lotes deixa de existir. E entre os dois tipos de carvões, CAC2 e CAC3, existe diferença de desempenho.

4.3. Cinética de adsorção

Para uma verificação inicial do tempo de saturação dos carvões, foi realizado um estudo cinético, tanto para o CAC2 como para o CAC3 do segundo lote impregnados com cobre. Foi escolhido o 2º lote de cada carvão devido às suas melhores capacidades adsorptivas em relação aos compostos nitrogenados, como foi mostrado no item 4.1.1. através da TABELA 8.

Segundo Pereira (2011) o carvão teria um melhor rendimento na temperatura de 40 °C. Para Ceravolo (2012), a melhor temperatura foi a de 70 °C, portanto a cinética foi realizada nestas duas temperaturas para verificar as suas influências no processo. Apesar do teste estatístico em relação à influência da temperatura, discutido no item 4.2.1., ter mostrado que não ocorre alteração no processo, devido à variação no tempo de adsorção, a temperatura poderia ocasionar alguma alteração ao longo do processo.

Os resultados obtidos nas análises do carvão CAC2 e do CAC3 são apresentadas na sequência.

4.3.1. Carvão Ativado CAC2

4.3.1.1. Carvão CAC2 do 2º lote puro

Primeiramente a análise da cinética foi realizada para o carvão puro, no intuito de se obter um parâmetro para comparar com a quantidade removida pelo carvão impregnado. A FIGURA 40 mostra o comportamento do carvão CAC2 puro nas duas temperaturas analisadas para a remoção de enxofre do diesel S2500.

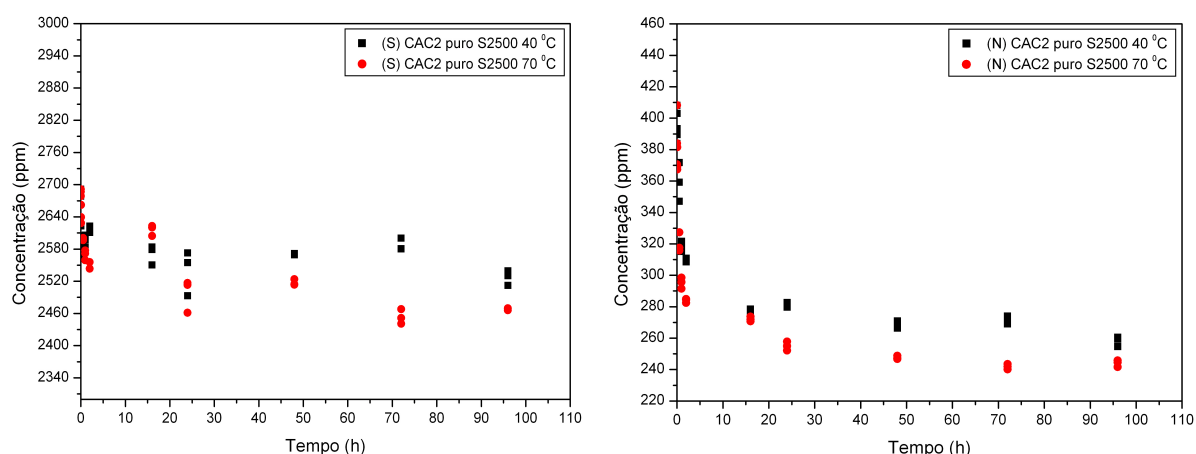


FIGURA 40 - CURVA DE ADSORÇÃO DE ENXOFRE (S) E NITROGÊNIO (N) REMOVIDOS DO CARVÃO CAC2 PURO NAS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C UTILIZANDO DIESEL S2500.
FONTE: O AUTOR (2013)

O carvão CAC2 puro não removeu quantidades significativas de enxofre do diesel, cerca de 4,4% para a temperatura de 40 °C e 7,7% para a temperatura de 70 °C. Este fato foi detectado como consequência ao alto teor dos compostos sulfurados no diesel. O estudo de Yang *et al.* (2005) mostram que a troca do átomo de enxofre por um grupo alquila presente na superfície do carvão pode mascarar a quantidade removida deste composto. Como o diesel utilizado contém grande número de átomos de enxofre, a saturação do carvão pode ter ocorrido rapidamente. Já em relação ao nitrogênio a capacidade de remoção do carvão foi maior: para a temperatura de 40 °C a remoção foi de 31% e para a temperatura de 70 °C foi de 37%. Segundo Wen *et al.* (2010), o enxofre e o

nitrogênio são adsorvidos em sítios ativos distintos no carvão. Porém, Sano *et al.* (2004b) afirmam que a remoção do composto 4,6-DMDBT ocorre no mesmo sítio ativo que o nitrogênio. Então, se o carvão obteve uma melhor remoção de nitrogênio pode ser devido à ocupação destas moléculas nos sítios ativos referentes ao enxofre.

4.3.1.2. Carvão CAC2 do 2º lote impregnado com cobre

Após a verificação do comportamento do CAC2 do 2º lote puro, o mesmo foi impregnado com uma solução de 0,52 M de cloreto de cobre. A FIGURA 41 mostra as quantidades removidas pelo carvão em relação ao enxofre e ao nitrogênio, nas duas temperaturas analisadas.

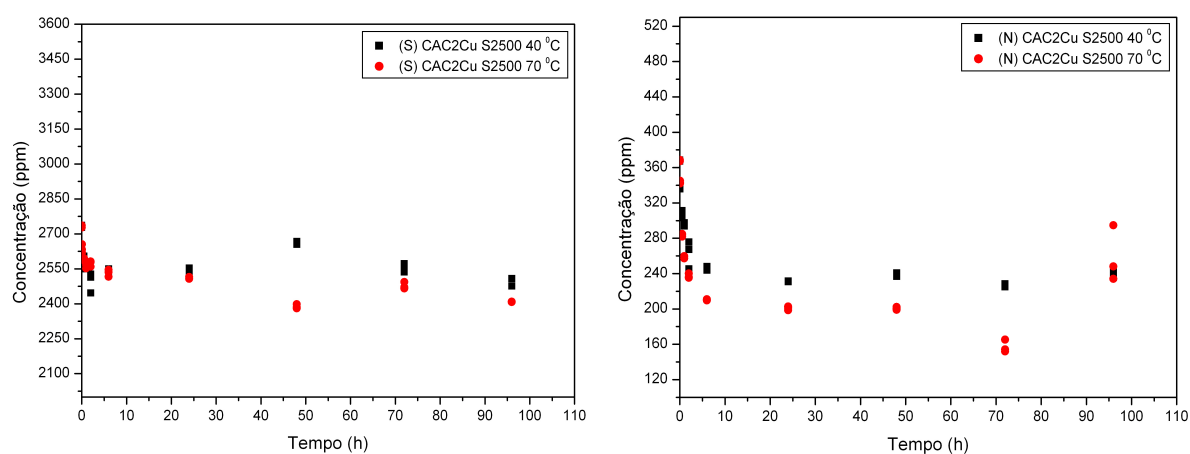


FIGURA 41 - CURVA DE ADSORÇÃO DE ENXOFRE (S) E NITROGÊNIO (N) REMOVIDOS PELO CAC2 IMPREGNADO COM COBRE NAS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C PARA O DIESEL S2500.

FONTE: O AUTOR (2013)

Mesmo depois da impregnação, o carvão manteve a tendência de remover apenas o nitrogênio ao invés do enxofre. O aumento da capacidade de remoção do nitrogênio em relação ao CAC2 puro é referente ao cobre impregnado, que facilita a remoção destes compostos, como visto por Levasseur *et al.* (2011). A quantidade removida de enxofre para a temperatura de 40 °C foi de apenas 2,2%, o que ficou um pouco abaixo da quantidade removida pelo

carvão puro. Para o nitrogênio, nesta mesma temperatura, a quantidade removida foi de 43%, evidenciando uma melhora na capacidade de remoção destes compostos em relação ao carvão puro. Para a temperatura de 70 °C a quantidade removida de enxofre foi de 1% e para o nitrogênio foi de 42,2%, mantendo assim basicamente o mesmo comportamento que o carvão obteve para a temperatura de 40 °C.

4.3.1.3. Comparação entre o carvão CAC2 puro e impregnado

Para ter uma melhor visualização do comportamento do carvão puro e impregnado, analisados anteriormente, a FIGURA 42 mostra uma comparação entre eles, nas duas temperaturas.

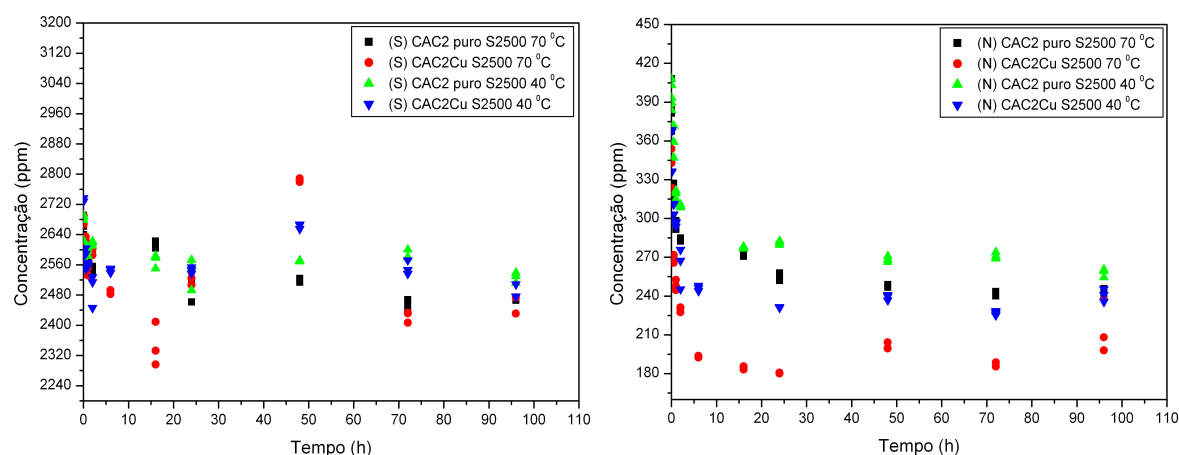


FIGURA 42 - CURVAS DE ADSORÇÃO DE ENXOFRE (S) E NITROGÊNIO (N) REMOVIDAS PELO CAC2 PURO E IMPREGNADO NAS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C PARA O DIESEL S2500.

FONTE: O AUTOR (2013)

Pode-se perceber que o comportamento do carvão puro e impregnado, em relação ao enxofre, foi semelhante, não apresentando um rendimento muito satisfatório. Em relação à remoção de nitrogênio, tanto o carvão puro como o impregnado, obtiveram maior afinidade. O CAC2 impregnado na temperatura de 70 °C mostrou uma remoção relativamente maior que a de 40 °C. Porém, como visto na análise estatística do item 4.2.1., as temperaturas não afetam a adsorção, principalmente em relação à remoção de nitrogênio, como Sano *et al.*

(2004c) também comprovaram. O que pode ter ocasionado esta diferenciação entre as duas temperaturas é uma distribuição de cobre não homogênea na superfície do carvão utilizado na adsorção a 40 °C, causando o bloqueio dos seus poros.

4.3.2. Carvão Ativado CAC3

4.3.2.1. Carvão CAC3 do 2º lote puro

Foi realizado, também, a curva da cinética para o carvão CAC3 puro para se ter um parâmetro de comparação com a quantidade removida do carvão após a impregnação. Na FIGURA 43 mostra o comportamento do carvão puro em relação à remoção do enxofre e do nitrogênio para as duas temperaturas estudadas.

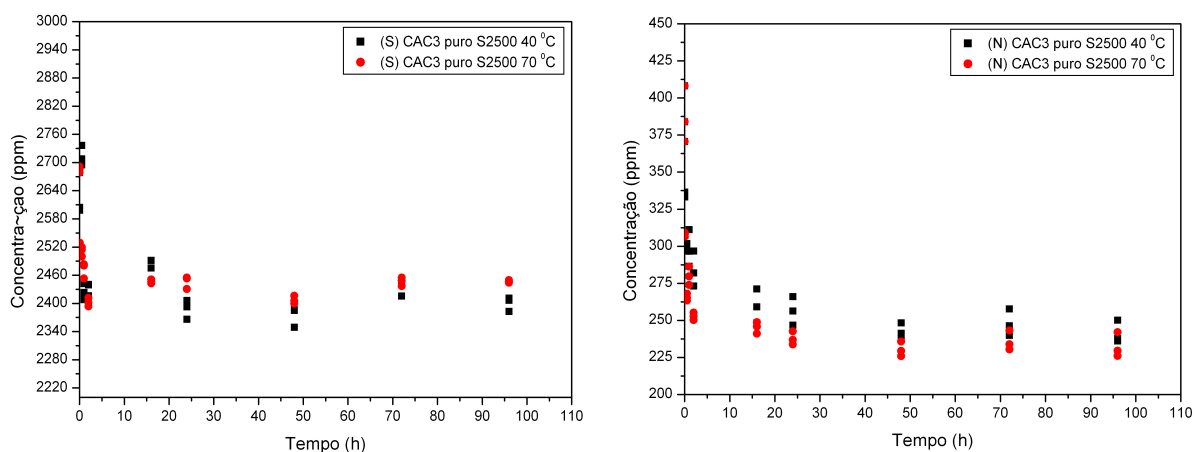


FIGURA 43 - CURVA DE ADSORÇÃO DE ENXOFRE (S) E NITROGÊNIO (N) REMOVIDO PELO CARVÃO CAC3 PURO NAS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C PARA DIESEL S2500 EM RELAÇÃO AO TEMPO.

FONTE: O AUTOR (2013)

A quantidade de enxofre removida pelo CAC3 puro na temperatura de 40 °C foi de 10,5% e do nitrogênio foi de 37,2%. E para a temperatura de 70 °C a quantidade de enxofre removida foi de 9,4% e de nitrogênio foi de 40%.

Em relação à quantidade de nitrogênio removida, segundo Sano *et al.* (2004a), a área superficial do carvão exerce influência sobre a quantidade removida dos compostos. Como a área superficial do CAC3 do 2º lote é maior que do CAC2 do 2º lote (TABELA 8), ele tem maior possibilidade de conter grupos funcionais oxigenados na sua superfície, auxiliando na remoção destes compostos. Como a velocidade de adsorção do enxofre e do nitrogênio são semelhantes, Sano *et al.* (2004b) dizem que, conforme o carvão adsorve o nitrogênio, maior é a obstrução dos sítios ativos e, conseqüentemente, menos enxofre é adsorvido. Este efeito também é percebido no hidrotratamento do óleo diesel (HDS).

4.3.2.2. Carvão CAC3 impregnado com cobre

O carvão CAC3 foi impregnado com a solução de 0,52 M de cloreto de cobre (CuCl_2), como descrito no item 3.5.1. O comportamento do carvão CAC3 impregnado é mostrado na FIGURA 44.

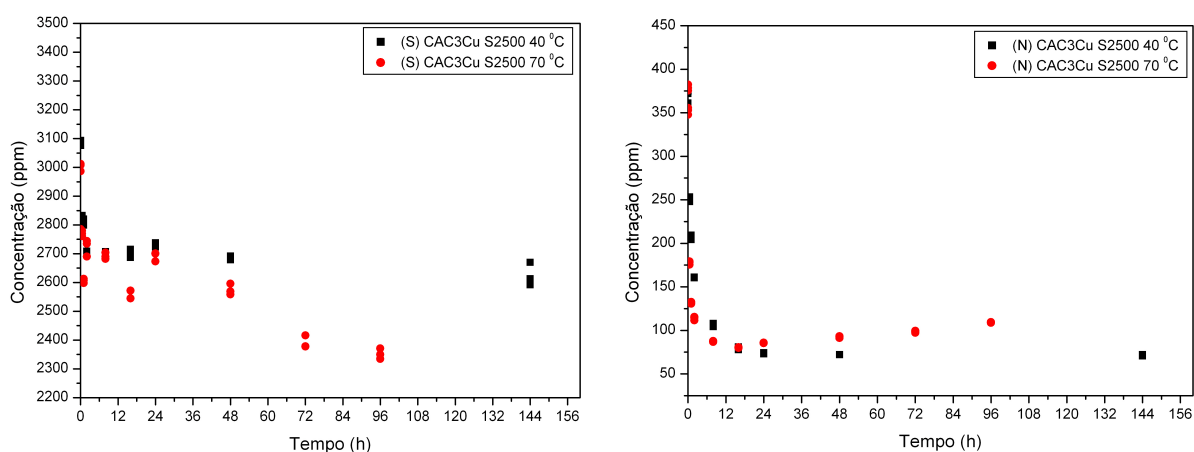


FIGURA 44 - CURVAS DE ADSORÇÃO DE ENXOFRE (S) E NITROGÊNIO (N) REMOVIDAS PELO CAC3 IMPREGNADO COM COBRE NAS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C PARA O DIESEL S2500.

FONTE: O AUTOR (2013)

O carvão CAC3 impregnado, para os compostos sulfurados, também não obteve muita afinidade. A quantidade removida foi de apenas 3,4% para a temperatura de 40 °C e, para a temperatura de 70 °C, foi de 12,3%, um pouco mais que o CAC3 puro. Para o nitrogênio, a quantidade removida pelo CAC3 impregnado foi bem maior que o CAC3 puro e que o carvão CAC2, removendo 80,3% na temperatura de 40 °C e 73,6% na temperatura de 70 °C.

O melhor rendimento do CAC3 impregnado em relação, principalmente, a remoção dos compostos nitrogenados, pode estar relacionado com a melhor distribuição do cobre na sua superfície, o que também foi evidenciado por Levasseur *et al.* (2011). Além disto, a área superficial e o volume de poros do CAC3 impregnado também foi maior que o CAC2 impregnado (TABELA 8). Bu *et al.* (2011) indicam uma relação entre a área superficial e o volume de poros para uma melhor capacidade de remoção.

4.3.2.3. Comparação entre o carvão CAC3 puro e impregnado

Para o carvão CAC3 uma mesma análise comparativa entre o carvão puro e impregnado foi realizada, no intuito de se obter uma melhor visualização do seu comportamento, como mostra a FIGURA 45.

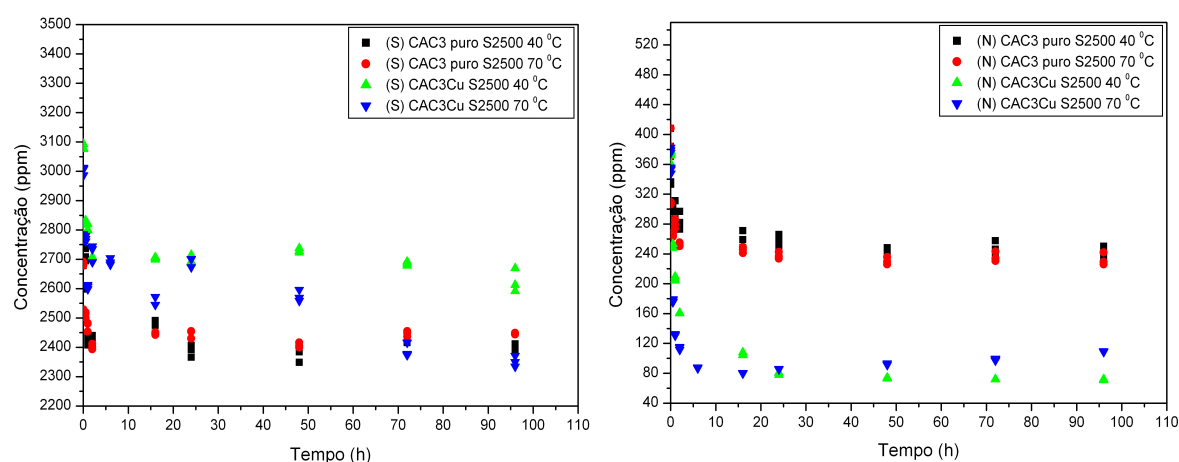


FIGURA 45 - CURVAS DE ADSORÇÃO DE ENXOFRE (S) E NITROGÊNIO (N) REMOVIDOS PELO CAC3 PURO E IMPREGNADO NAS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C PARA O DIESEL S2500.

FONTE: O AUTOR (2013)

Em relação à remoção de enxofre, o carvão CAC3 puro apresentou ter uma capacidade de remoção relativamente maior que o carvão impregnado. Este fato pode estar relacionado à preferência de remoção de nitrogênio por parte do cobre impregnado, o que reduziu a quantidade removida de enxofre em comparação com o que o carvão puro havia adsorvido. Pode-se comprovar o que Levasseur *et al.* (2011) estudaram anteriormente, que ao se impregnar o carvão com cobre é possível melhorar a remoção dos compostos nitrogenados. E também comprova a análise estatística realizada anteriormente pelo item 4.2.1., onde diz que a temperatura não influencia o processo de adsorção.

4.4. Otimização da concentração de CuCl_2

As análises das diferentes concentrações de CuCl_2 foram realizadas no intuito de se descobrir a possibilidade de redução da concentração, visando um menor gasto industrial. O carvão utilizado para estas análises foi o CAC3 do 2º lote, pois este apresentou melhores rendimentos quando impregnado com a solução 0,52 M utilizada como padrão.

Os ensaios foram realizados em triplicata e em três concentrações inferiores à padrão: 0,22 M, 0,32 M e 0,42 M. A temperatura usada para a adsorção foi de 40 °C e o diesel foi o mesmo usado nos ensaios anteriores, o S2500. Os dados obtidos da adsorção do carvão com as diferentes concentrações estão ilustrados na TABELA 26.

TABELA 26 - QUANTIDADE DE ENXOFRE E NITROGÊNIO RESTANTE NO DIESEL S2500 APÓS ADSORÇÃO DO CAC3 DO 2º LOTE IMPREGNADO NAS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CuCl_2 NA TEMPERATURA DE 40 °C

AMOSTRAS	REPETIÇÕES	S (ppm)	MÉDIA S (ppm)	MÉDIA N (ppm)	MÉDIA N (ppm)
Diesel Puro		2686		388	
0,22 M S2500	1	2384	2389	136	131
	2	2389		130	
	3	2393		128	
0,32 M S2500	1	2383	2372	102	102
	2	2377		101	
	3	2357		103	
0,42 M S2500	1	2351	2371	83	83
	2	2352		82	
	3	2411		85	
0,52 M S2500	1	2324	2241	68	77
	2	2178		89	
	3	2222		74	

FONTE: O AUTOR (2013)

Em relação à concentração 0,52 M utilizada como padrão, a concentração que mais se aproximou foi a de 0,42 M, mostrando que possivelmente a concentração padrão poderia ser reduzida sem alteração significativa no rendimento do carvão. Mas para verificar se essas diferenças encontradas em relação à adsorção do enxofre e do nitrogênio, nas diferentes concentrações, foram significativas, a análise de variância ANOVA foi realizada.

Usando um intervalo de confiança de 95%, o valor de F encontrado na relação entre as concentrações para a adsorção de enxofre foi de 8,05. Como o F teórico foi de 4,07, e o valor de P ficou abaixo da margem de confiança, o teste Tukey foi necessário para verificar quais concentrações apresentaram diferenças significativas. Os dados em relação à remoção de enxofre estão apresentados nas Tabelas de 27 a 29.

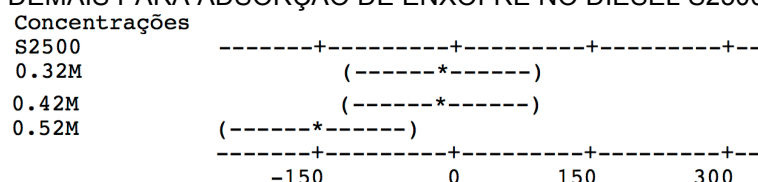
TABELA 27 - TESTE TUKEY COMPARANDO A CONCENTRAÇÃO DE 0,22 M EM RELAÇÃO AS DEMAIS PARA A ADSORÇÃO DE ENXOFRE NO DIESEL S2500

CONCENTRAÇÕES	VALOR INFERIOR (ppm)	VALOR CENTRAL (ppm)	VALOR SUPERIOR (ppm)
0,32 M	-125,7	-16,3	93,0
0,42 M	-126,7	-17,3	92,0
0,52 M	-256,7	-147,3	-37,9

FONTE: O AUTOR (2013)

A concentração de 0,22 M apenas apresentou diferença significativa em relação à concentração padrão de 0,52 M (TABELA 27), assim como mostra a FIGURA 46.

FIGURA 46 – GRÁFICO COMPARATIVO DA CONCENTRAÇÃO 0,22 M EM RELAÇÃO AS DEMAIS PARA ADSORÇÃO DE ENXOFRE NO DIESEL S2500



FONTE: O AUTOR (2013)

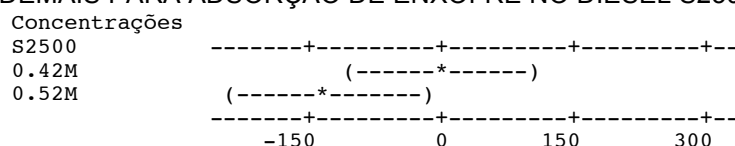
O mesmo comportamento foi evidenciado para a concentração de 0,32 M (TABELA 28), ilustrado pela FIGURA 47.

TABELA 28 - TESTE TUKEY COMPARANDO A CONCENTRAÇÃO DE 0,32 M EM RELAÇÃO AS DEMAIS PARA A ADSORÇÃO DE ENXOFRE NO DIESEL S2500

CONCENTRAÇÕES	VALOR INFERIOR (ppm)	VALOR CENTRAL (ppm)	VALOR SUPERIOR (ppm)
0,42 M	-110,4	-1,0	108,4
0,52 M	-240,4	-131,0	-21,6

FONTE: O AUTOR (2013)

FIGURA 47 – GRÁFICO COMPARATIVO DA CONCENTRAÇÃO 0,32 M EM RELAÇÃO AS DEMAIS PARA ADSORÇÃO DE ENXOFRE NO DIESEL S2500



FONTE: O AUTOR (2013)

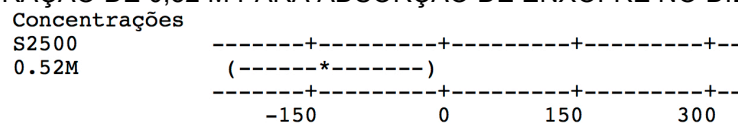
Para a concentração de 0,42 M também foi evidenciado uma diferença significativa em relação à concentração padrão de 0,52 M (TABELA 29), como mostra a FIGURA 48.

TABELA 29 - TESTE TUKEY COMPARANDO A CONCENTRAÇÃO DE 0,42 M EM RELAÇÃO A CONCENTRAÇÃO DE 0,52 M PARA A ADSORÇÃO DE ENXOFRE NO DIESEL S2500

CONCENTRAÇÕES	VALOR INFERIOR (ppm)	VALOR CENTRAL (ppm)	VALOR SUPERIOR (ppm)
0,52 M	-239,4	-130,0	-20,6

FONTE: O AUTOR (2013)

FIGURA 48 – GRÁFICO COMPARATIVO DA CONCENTRAÇÃO 0,42 M EM RELAÇÃO A CONCENTRAÇÃO DE 0,52 M PARA ADSORÇÃO DE ENXOFRE NO DIESEL S2500



FONTE: O AUTOR (2013)

Através dos dados apresentados da análise de Tukey, percebe-se que todas as concentrações apresentaram uma diferença significativa em relação à concentração padrão. Porém, entre as concentrações 0,22 M, 0,32 M e 0,42 M a diferença entre as médias não foi significativa.

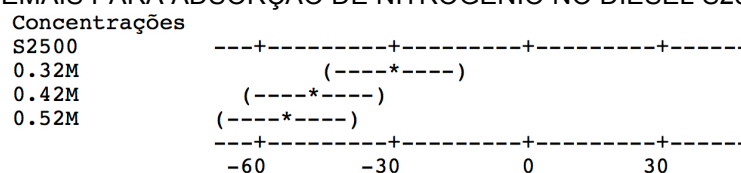
Para o nitrogênio o valor de F encontrado na análise ANOVA, utilizando um intervalo de confiança de 95%, foi de 51,8, e o valor de P também ficou abaixo da margem de confiança usada. O teste Tukey também foi realizado para o nitrogênio. Os dados são apresentados nas Tabelas 30 a 32, e os respectivos gráficos através das Figuras 49 a 51.

TABELA 30 - TESTE TUKEY COMPARANDO A CONCENTRAÇÃO DE 0,22 M EM RELAÇÃO AS DEMAIS PARA A ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO NO DIESEL S2500

CONCENTRAÇÕES	VALOR INFERIOR (ppm)	VALOR CENTRAL (ppm)	VALOR SUPERIOR (ppm)
0,32 M	-44,7	-29,3	-14,0
0,42 M	-63,3	-48,0	-32,7
0,52 M	-69,7	-54,3	-39,0

FONTE: O AUTOR (2013)

FIGURA 49 – GRÁFICO COMPARATIVO DA CONCENTRAÇÃO 0,22 M EM RELAÇÃO AS DEMAIS PARA ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO NO DIESEL S2500



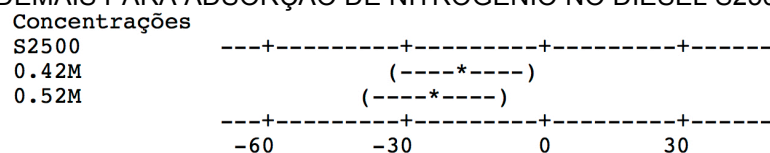
FONTE: O AUTOR (2013)

TABELA 31 - TESTE TUKEY COMPARANDO A CONCENTRAÇÃO DE 0,32 M EM RELAÇÃO AS DEMAIS PARA A ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO NO DIESEL S2500

CONCENTRAÇÕES	VALOR INFERIOR (ppm)	VALOR CENTRAL (ppm)	VALOR SUPERIOR (ppm)
0,42 M	-34,0	-18,7	-3,3
0,52 M	-40,3	-25,0	-9,7

FONTE: O AUTOR (2013)

FIGURA 50 – GRÁFICO COMPARATIVO DA CONCENTRAÇÃO 0,32 M EM RELAÇÃO AS
DEMAIS PARA ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO NO DIESEL S2500



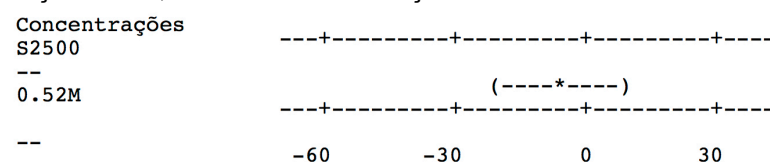
FONTE: O AUTOR (2013)

TABELA 32 - TESTE TUKEY COMPARANDO A CONCENTRAÇÃO DE 0,42 M EM RELAÇÃO A
CONCENTRAÇÃO DE 0,52 M PARA A ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO NO DIESEL S2500

CONCENTRAÇÕES	VALOR INFERIOR (ppm)	VALOR CENTRAL (ppm)	VALOR SUPERIOR (ppm)
0,52 M	-21,7	-6,3	9,0

FONTE: O AUTOR (2013)

FIGURA 51 – GRÁFICO COMPARATIVO DA CONCENTRAÇÃO 0,42 M EM RELAÇÃO A
CONCENTRAÇÃO DE 0,52 M PARA ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO NO DIESEL S2500



FONTE: O AUTOR (2013)

Em relação ao nitrogênio, apenas a concentração de 0,42 M apresentou resultados semelhantes ao da concentração de 0,52 M (TABELA 32), como mostra a FIGURA 51. Levasseur *et al.* (2011) sugerem uma relação entre o cobre e o oxigênio presente na superfície do carvão, em que, mesmo com a redução na concentração de cobre os grupos oxigenados existentes podem auxiliar na remoção do nitrogênio, reduzindo a diferença entre a concentração padrão de 0,52 M e a de 0,42 M a valores insignificantes.

4.5. Coluna de Leito Fixo

Através da otimização da concentração de cloreto de cobre, a que mostrou ser semelhante à concentração padrão foi a de 0,42 M. Com isto, para as análises na coluna de leito fixo o carvão CAC3 foi utilizado, pois já havia

apresentado melhor desempenho na adsorção. Foi realizado o estudo em relação aos dois lotes do carvão porque, mesmo não demonstrando variação entre os lotes impregnados com a solução de 0,52 M e 0,42 M para o processo em batelada, na coluna poderia ocorrer alguma alteração na capacidade de adsorção entre os lotes do carvão.

O comportamento dos dois lotes do carvão para o enxofre e para o nitrogênio são apresentados a seguir.

4.5.1. Cálculo da massa específica real

Primeiramente, para que fosse possível o cálculo da capacidade adsortiva da coluna, a massa específica real do carvão impregnado foi necessária. Para isto a Equação 8 foi utilizada. Os dados obtidos estão na TABELA 33.

TABELA 33 - MASSA ESPECÍFICA REAL PARA O CARVÃO CAC3 DO 1º E DO 2º LOTE IMPREGNADOS COM AS SOLUÇÕES 0,52 M E 0,42 M.

CARVÕES	MASSA ESPECÍFICA (g/mL)
CAC3Cu 1º lote 0,42 M	2,61
CAC3Cu 1º lote 0,52 M	2,31
CAC3Cu 2º lote 0,42 M	2,10
CAC3Cu 2º lote 0,52 M	2,24

FONTE: O AUTOR (2013)

Como cada lote de carvão havia apresentado uma área superficial externa e um volume de poros diferente, a massa específica dos carvões impregnados também apresentou diferença, pois o cobre é depositado de maneira distinta. Estes valores obtidos para as massas específicas reais de cada carvão, serão utilizados posteriormente nos cálculos da capacidade adsortiva da coluna.

4.5.2. Análise das curvas de Ruptura para o enxofre

4.5.2.1. Carvões CAC3 do 1º e 2º lote impregnados com a solução 0,42 M de CuCl_2

Utilizando o estudo prévio das condições de operação da coluna para a adsorção de enxofre e nitrogênio, descritos na TABELA 6 do item 3.6.2., foram obtidas as curvas de ruptura para o enxofre. As corridas foram realizadas em triplicata, para os carvões CAC3Cu do 1º e do 2º lote impregnados com a solução de cobre de 0,42 M, que estão ilustradas na FIGURA 52.

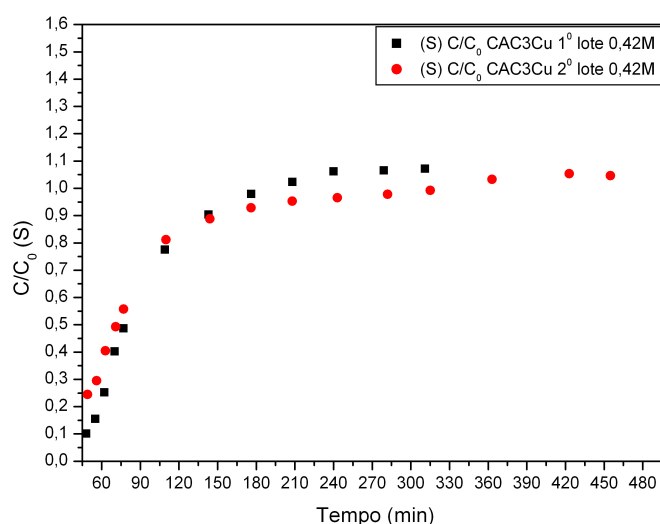


FIGURA 52 - CURVAS DE RUPTURA DO CARVÃO CAC3Cu DO 1º E DO 2º LOTE IMPREGNADOS COM A SOLUÇÃO DE 0,42 M PARA ADSORÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500.

L=40 cm E VAZÃO DE 0,5 mL/min

FONTE: O AUTOR (2013)

A zona de transferência de massa é relativamente rápida para as duas curvas, pois o primeiro ponto coletado, ou seja, o ponto de ruptura da coluna (t_{rup}) já estava no limite de $C/C_0 = 0,1$. O tempo obtido neste ponto foi de 48 minutos para o carvão CAC3 do 1º lote, que obteve também um tempo de saturação (t_{sat}) de cerca de 175 minutos.

Para o carvão CAC3 do 2º lote impregnado, o valor de C/C_0 foi de 0,24 no tempo de 49 minutos, e o tempo de saturação de 208 minutos. Apesar do maior tempo de saturação, o ponto de ruptura foi maior que o encontrado para o carvão CAC3 do 1º lote. Pode-se atribuir este fato a relação do cobre com os grupos oxigenados presentes na superfície do carvão, como sugere Levasseur *et al.* (2011). O menor tempo de ruptura pode estar vinculado com um possível bloqueio dos poros do CAC3 do 2º lote após a impregnação do cobre, devido à redução do volume de poros do carvão puro de $0,7073 \text{ cm}^3/\text{g}$, para $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ após a impregnação. A maior redução do volume dos poros pode ter causado a maior rapidez para alcançar o ponto de ruptura da curva. Segundo Subhan *et al.* (2012), a redução da área BET também exerce influência no desempenho do carvão na adsorção. Isto pode contribuir para a menor resistência do CAC3Cu do 2º lote em relação ao ponto de ruptura, pois sua área BET, de $850,1 \text{ m}^2/\text{g}$ é menor que o CAC3Cu do 1º lote, $1182 \text{ m}^2/\text{g}$. A relação das capacidades adsorptivas dos carvões podem ser verificadas na TABELA 34.

TABELA 34 - CAPACIDADES ADSORTIVAS DOS CARVÕES CAC3Cu DO 1º E DO 2º LOTE IMPREGNADOS COM A SOLUÇÃO 0,42 M DE CuCl_2 PARA A REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500

CARVÃO	q_{sat} (mg S/g CA)	ρ_L (g/cm^3)	ρ_{CA} (g/cm^3)	ϵ_L
CAC3Cu 1º lote – 0,42 M	1,90	0,56	1,14	0,28
CAC3Cu 2º lote – 0,42 M	1,97	0,61	0,87	0,42

FONTE: O AUTOR (2013)

Apesar da diferença encontrada no ponto de ruptura, os dois lotes de carvões apresentaram uma capacidade adsorptiva semelhante. Suas densidades (ρ_{CA}) apresentaram diferença significativa devido a diferença em relação ao volume de poros de cada carvão. O que resultou em uma maior porosidade do leito (ϵ_L) para o carvão CAC3Cu do 1º lote, que contém o maior volume de poros. O tempo que cada carvão levou para atingir a metade de sua saturação (t^*) também foi semelhante. Para o CAC3Cu do 1º lote o tempo foi de 79 minutos, e para o carvão CAC3Cu do 2º lote esse tempo foi de 72 minutos. O tempo para atingir 95% de saturação (t_{sat}) para o CAC3Cu do 1º lote foi de 164 minutos, e para o CAC3Cu do 2º lote foi de 208 minutos.

4.5.2.2. Carvões CAC3 do 1º e 2º lote impregnados com a solução 0,52 M de CuCl_2

Para a comparação das curvas de ruptura dos dois carvões em relação à solução de 0,52 M de CuCl_2 , as mesmas etapas descritas anteriormente foram realizadas, com a altura de 40 cm e temperatura de 40 °C. As curvas estão ilustradas através da FIGURA 53.

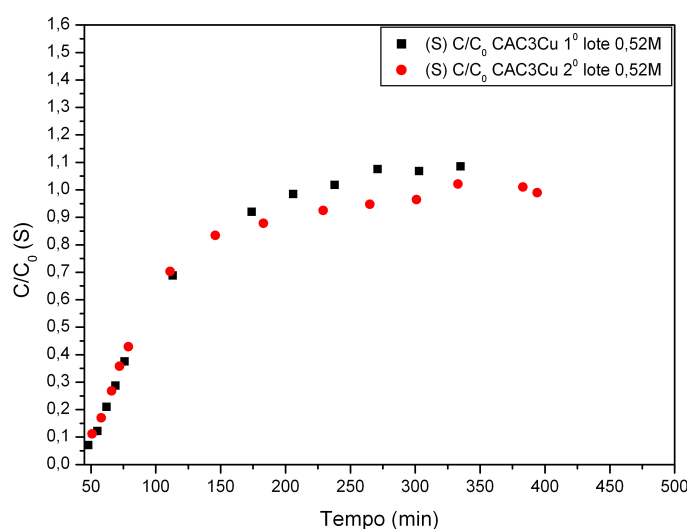


FIGURA 53 - CURVAS DE RUPTURA DO CARVÃO CAC3Cu DO 1º E DO 2º LOTE IMPREGNADOS COM A SOLUÇÃO DE 0,52 M PARA ADSORÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500.

L=40 cm E VAZÃO DE 0,5 mL/min

FONTE: O AUTOR (2013)

O comportamento das curvas de ruptura para os carvões impregnados com a solução de 0,52 M se mostrou semelhante à concentração de 0,42 M. Os pontos de ruptura entre os carvões CAC3Cu do 1º e do 2º lote foram mais próximos que no processo de adsorção com a solução 0,42 M. Para o CAC3Cu do 1º lote, o valor de C/C_0 foi de 0,07, e para o CAC3 do 2º lote foi de 0,11. O fato do CAC3Cu do 2º lote apresentar, para a solução 0,52 M, um valor inferior ao apresentado na solução de 0,42 M pode estar relacionado com a maior quantidade de cobre na sua superfície. Sentorun-Shalaby, Ma e Song (2013) indicam que a adsorção é, principalmente, relacionada com a distribuição de poros no carvão. A impregnação com cobre auxilia nesta remoção, devido à

maior interação da superfície do carvão com os elétrons π dos compostos sulfurados, assim como Yang *et al.* (2007) sugeriram.

Em relação ao tempo para alcançar metade da saturação (t^*), o CAC3Cu do 1º lote obteve o tempo de 94 minutos, e o CAC3Cu do 2º lote teve o tempo de 89 minutos. Em relação à saturação (t_{sat}), o CAC3Cu do 2º lote obteve o maior tempo, com 271 minutos, enquanto que o CAC3Cu do 1º lote levou 189 minutos.

Os dados referentes às capacidades adsorptivas dos carvões estão apresentados na TABELA 35.

TABELA 35 - CAPACIDADES ADSORTIVAS DOS CARVÕES CAC3Cu DO 1º E DO 2º LOTE IMPREGNADOS COM A SOLUÇÃO 0,52 M DE CuCl_2 PARA A REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500

CARVÃO	q_{sat} (mg S/g CA)	ρ_L (g/cm ³)	ρ_{CA} (g/cm ³)	ϵ_L
CAC3Cu 1º lote – 0,52 M	2,31	0,57	1,19	0,26
CAC3Cu 2º lote – 0,52 M	2,38	0,64	0,94	0,39

FONTE: O AUTOR (2013)

Analisando as capacidades adsorptivas, elas não apresentaram uma diferença significativa entre os dois carvões. Tendo a mesma relação entre a densidade dos carvões e a porosidade do leito, apresentada no item 4.5.2.1.

4.5.2.3. Comparação entre o CAC3 do 1º e do 2º lote impregnados com as soluções 0,42 M e 0,52 M

No intuito de determinar o melhor carvão para a remoção de compostos sulfurados em leito fixo, foi realizado a análise das capacidades adsorptivas dos carvões nas duas soluções de impregnação. Foi estabelecida uma relação com o tempo de saturação do leito e de metade da sua saturação, como mostra a TABELA 36.

TABELA 36 - CAPACIDADES ADSORTIVAS DOS CARVÕES COM OS TEMPOS DE SATURAÇÃO DO CAC3Cu DO 1º E DO 2º LOTE IMPREGNADOS COM AS SOLUÇÕES 0,42 M E 0,52 M DE CuCl_2 PARA A REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL S2500

	CAC3Cu 1º LOTE 0,42 M	CAC3Cu 1º LOTE 0,52 M	CAC3Cu 2º LOTE 0,42 M	CAC3Cu 2º LOTE 0,52 M
t^*	79 min	94 min	72 min	89 min
t_{sat}	164 min	189 min	208 min	271 min
C/C_0	0,10	0,07	0,24	0,11
q_{sat}	1,90	2,31	1,97	2,38

FONTE: O AUTOR (2013)

O carvão que apresentou o maior tempo até alcançar metade de sua saturação foi o CAC3Cu do 1º lote, porém este não apresentou o maior tempo até a saturação. O CAC3Cu do 2º lote foi o que apresentou o maior tempo, com 271 minutos até a sua saturação. O estudo realizado por Moosavi, Dastgheib e Karihzadeh (2012), indica que a quantidade impregnada influencia no melhor desempenho do carvão em relação à adsorção dos compostos sulfurados. O melhor resultado para a remoção de enxofre foi do CAC3Cu do 1º lote impregnado com a solução 0,52 M de CuCl_2 . Este apresentou maior tempo até metade de sua saturação e um maior tempo até 95% de saturação, em comparação com a solução de 0,42 M. Considerando a utilização industrial, o desempenho do carvão para a remoção do enxofre não apresentou um bom rendimento, pois o tempo até a saturação foi rápido.

4.5.3. Análise das curvas de ruptura para o nitrogênio

4.5.3.1. Carvões CAC3 do 1º e 2º lote impregnados com a solução 0,42 M de CuCl_2

Para a obtenção das curvas de ruptura para o nitrogênio, o procedimento descrito anteriormente pela TABELA 6 do item 3.6.2. foi utilizado. Os dados das curvas de ruptura do CAC3 do 1º e do 2º lote impregnados com a solução 0,42 M de CuCl_2 são visualizadas na FIGURA 54.

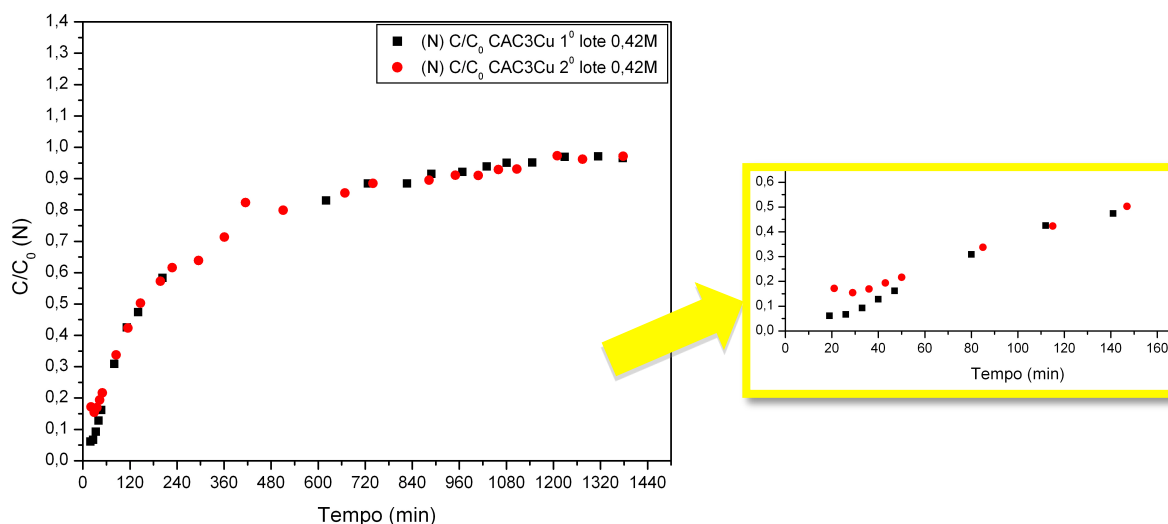


FIGURA 54 - CURVAS DE RUPTURA PARA O CARVÃO CAC3 DO 1º E 2º LOTE IMPREGNADOS COM A SOLUÇÃO DE 0,42 M PARA ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500, COM O DETALHE DOS PONTOS INICIAIS DAS CURVAS.

L=15 cm E VAZÃO DE 0,5 mL/min

FONTE: O AUTOR (2013)

Através das curvas de ruptura percebe-se que os carvões dos dois lotes possuem boa capacidade de adsorção dos compostos nitrogenados. Isto porque, quanto maior o tempo para iniciar o processo de saturação, mais alongada será a zona de transferência. Com isto, seguindo a constatação feita por Zhang e Song (2012), quanto maior o tempo para alcançar a saturação, melhor a capacidade adsortiva do carvão, como mostra a TABELA 37.

TABELA 37 - CAPACIDADES ADSORTIVAS DOS CARVÕES CAC3CU DO 1º E DO 2º LOTE IMPREGNADOS COM A SOLUÇÃO 0,42 M DE CuCl_2 PARA A REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500

CARVÃO	q_{sat} (mg N/g CA)	ρ_L (g/cm ³)	ρ_{CA} (g/cm ³)	ϵ_L
CAC3Cu 1º lote – 0,42 M	4,10	0,56	1,14	0,27
CAC3Cu 2º lote – 0,42 M	4,69	0,64	0,93	0,40

FONTE: O AUTOR (2013)

Além do tempo de saturação, o tempo que o carvão leva para atingir metade da sua capacidade adsortiva também é importante. Industrialmente não é viável trabalhar com menos da metade da capacidade do material. O tempo que o carvão CAC3Cu do 1º lote levou para atingir metade da sua saturação, na configuração do leito em estudo, foi de 157 minutos, mostrando uma grande zona de transferência de massa. Para o carvão CAC3Cu do 2º lote, o tempo

para atingir metade da sua saturação foi de 147 minutos, um pouco menor que o encontrado no 1º lote.

Em relação ao ponto de ruptura, quando $C/C_0 = 0,1$, o carvão CAC3Cu do 1º lote mostrou melhor capacidade de retenção do nitrogênio, pois o carvão manteve por cerca de 14 minutos a relação C/C_0 inferior a 0,1. Já para o CAC3Cu do 2º lote o valor de C/C_0 do ponto inicial foi de 0,17. Isto reforça o fato da superfície do CAC3 do 2º lote ter um menor volume de poros, e com isto o seu tempo de retenção é menor. O tempo de saturação do leito, $C/C_0 = 0,95$, para os dois carvões foi bastante significativa, 1081 minutos para o CAC3Cu do 1º lote, e 1156 minutos para o CAC3Cu do 2º lote, isso equivale a cerca de 18 e 19 horas, respectivamente.

4.5.3.2. Carvões CAC3 do 1º e 2º lote impregnados com a solução 0,52 M de CuCl_2

Em relação aos carvões impregnados com a solução de 0,52 M de CuCl_2 , pode-se verificar através da FIGURA 55 as curvas de ruptura.

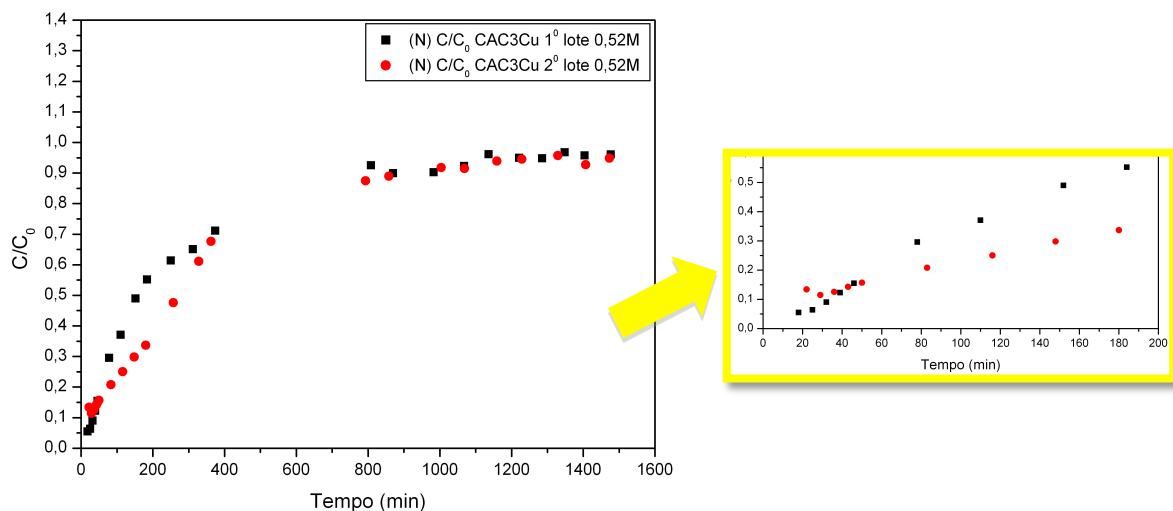


FIGURA 55 - CURVAS DE RUPTURA PARA O CARVÃO CAC3 DO 1º E 2º LOTE IMPREGNADOS COM A SOLUÇÃO DE 0,52 M PARA ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500

L=15 cm E VAZÃO DE 0,5 mL/min

FONTE: O AUTOR (2013)

O carvão CAC3Cu do 1º lote novamente se mostra com maior resistência a ruptura que o carvão CAC3Cu do 2º lote, como pode ser verificado através do detalhe da FIGURA 30. Mesmo com o aumento da concentração da solução de impregnação, a relação C/C_0 permaneceu 14 minutos abaixo de 0,1. Para o CAC3Cu do 2º lote seu ponto inicial iniciou em $C/C_0 = 0,13$.

Sentorun-Shalaby, Ma e Song (2013) mostram que existe uma certa relação entre a maior área BET e uma melhor capacidade adsortiva. Yang, *et al.* (2007), completam que os grupos oxigenados presentes na sua superfície também contribuem para a adsorção, tanto do enxofre como do nitrogênio. Pela TABELA 38 evidencia-se uma melhor capacidade adsortiva do carvão CAC3Cu do 2º lote, apesar de apresentar uma área BET de 850,1 m²/g, menor que o CAC3Cu do 1º lote. Por esta razão, Lima *et al.* (2011) e Moosavi *et al.* (2012) sugerem que, além da área superficial, o volume de poros possui grande influência na remoção dos compostos sulfurados e nitrogenados. Como o CAC3Cu do 1º lote possui um grande volume de poros, a quantidade de carvão usada na coluna foi menor que para o CAC3Cu do 2º lote, ocasionando a sua maior densidade (ρ_{CA}). Por consequência da diferença de massa entre os carvões, houve uma variação no empacotamento da coluna (ρ_L) e na porosidade do leito (ϵ_L). A remoção dos compostos nitrogenados pelo carvão CAC3Cu do 1º lote se torna mais difícil com a porosidade do leito menor. Isto ocorre devido à transferência de massa ocorrer mais na sua superfície externa, pois o diesel tem maior dificuldade de penetrar nos poros internos. O cobre impregnado também pode bloquear estes poros, impedindo a passagem do diesel.

TABELA 38 - CAPACIDADES ADSORTIVAS DOS CARVÕES CAC3CU DO 1º E DO 2º LOTE IMPREGNADOS COM A SOLUÇÃO 0,52 M DE CuCl_2 PARA A REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500

CARVÃO	q_{sat} (mg N/g CA)	ρ_L (g/cm ³)	ρ_{CA} (g/cm ³)	ϵ_L
CAC3Cu 1º lote – 0,52 M	3,96	0,58	1,23	0,25
CAC3Cu 2º lote – 0,52 M	5,61	0,64	0,93	0,40

FONTE: O AUTOR (2013)

O CAC3Cu do 1º lote obteve um tempo de retenção maior que o CAC3Cu do 2º lote, mas o seu tempo para alcançar a metade da saturação foi menor, 158

minutos. O carvão CAC3Cu do 2º lote obteve um tempo de 269 minutos. Além disto, o tempo de saturação do leito, para o CAC3Cu do 1º lote também foi menor, 1116 minutos. Para o CAC3Cu do 2º lote este tempo foi de 1329 minutos.

4.5.2.3. Comparação entre o CAC3 do 1º e do 2º lote impregnados com as soluções 0,42 M e 0,52 M

No intuito de determinar o melhor carvão para a remoção de compostos nitrogenados em leito fixo, foi realizado a análise das capacidades adsorptivas dos carvões nas duas soluções de impregnação. Foi estabelecida uma relação com o tempo de saturação do leito e de metade da sua saturação, como mostra a TABELA 39.

TABELA 39 - CAPACIDADES ADSORTIVAS DOS CARVÕES COM OS TEMPOS DE SATURAÇÃO DO CAC3Cu DO 1º E DO 2º LOTE IMPREGNADOS COM AS SOLUÇÕES 0,42 M E 0,52 M DE CuCl_2 PARA A REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO DIESEL S2500

	CAC3Cu 1º LOTE 0,42 M	CAC3Cu 1º LOTE 0,52 M	CAC3Cu 2º LOTE 0,42 M	CAC3Cu 2º LOTE 0,52 M
t^*	157 min	158 min	147 min	269 min
t_{sat}	1081 min	1116 min	1156 min	1329 min
C/C_0	0,06	0,05	0,17	0,13
q_{sat}	4,10	3,96	4,69	5,61

FONTE: O AUTOR (2013)

O CAC3 impregnado com a solução de 0,42 M, nos dois lotes, apresentou um processo de saturação mais rápido que a solução de 0,52 M. Para atingir a metade da saturação do carvão (t^*), o 1º lote não obteve diferença entre as duas soluções. O 2º lote, quando impregnado com a solução 0,52 M, apresentou o maior tempo até atingir a metade de sua saturação.

O CAC3Cu do 2º lote apresentou a maior capacidade adsorptiva. Isto está relacionado com o maior tempo até alcançar 95% da saturação do carvão (t_{sat}), e consequentemente, ao maior tempo até a sua metade da saturação.

5 - CONCLUSÃO

Neste trabalho foi realizado primeiramente a análise de dois tipos de carvões, no intuito de verificar as características dos dois lotes de produção obtidos, e quais alterações em suas estruturas ocorreria após a impregnação com cloreto de cobre.

Através da análise de B.E.T foi possível identificar diferenças entre os lotes puros e impregnados dos carvões. O carvão CAC3 apresentou as áreas B.E.T e superficial externa maiores que o carvão CAC2. Após a impregnação houve redução nas áreas B.E.T e de microporos, além do volume de poros, evidenciando a deposição de cobre na superfície dos carvões. O carvão impregnado que apresentou maior área B.E.T e volume de poros foi o CAC3Cu do 1º lote.

Através da análise ANOVA foi evidenciado uma diferença significativa entre os carvões, CAC2 e CAC3, tanto em relação à remoção de enxofre como de nitrogênio. Pelo teste Tukey, para a remoção de enxofre, o carvão CAC2 não apresentou alterações significativas entre os seus lotes, tanto puros quanto impregnados, assim como o CAC3. O carvão que obteve a maior capacidade adsortiva, de 2,34 mg S/g CA, foi o CAC3 puro do 1º lote. Para o nitrogênio, o lotes do carvão CAC2 puro foram semelhantes, porém, depois da impregnação houve uma diferença significativa, devido à influência do cobre. O comportamento do carvão CAC3 foi o oposto, os dois lotes puros apresentaram diferença entre si, porém quando impregnados, essa diferença não foi evidenciada. O CAC3 impregnado do 2º lote foi o carvão que apresentou a maior capacidade adsortiva, 2,63 mg N/g CA.

Através da cinética de adsorção, para verificar o tempo de adsorção e a influência da temperatura, entre 40 e 70 °C, os carvões puros CAC2 do 2º lote e o CAC3 do 2º lote, não apresentaram uma remoção significativa dos compostos sulfurados, menos de 10%. O carvão CAC3 impregnado com a solução de 0,52 M de CuCl_2 apresentou a maior capacidade de remoção dos compostos nitrogenados, com uma remoção de mais de 70%.

Os dois lotes do carvão CAC3, que apresentaram melhor desempenho na remoção dos compostos nitrogenados em batelada, foram impregnados com a

solução padrão de 0,52 M e a de 0,42 M, que não apresentou diferença significativa nos resultados pela análise ANOVA e o teste Tukey. Foi realizado um estudo comparativo dos seus comportamentos diante da coluna de leito fixo.

Em relação à remoção de enxofre, os dois lotes de CAC3 impregnados com a solução 0,42 M apresentaram menor tempo de saturação, e por consequência uma baixa capacidade adsortiva, com 1,90 mg S/g CA para o 1º lote e 1,97 mg S/g CA para o 2º lote. O carvão CAC3 do 1º lote impregnado com a solução de 0,52 M foi o que apresentou melhor desempenho para a remoção de enxofre, devido ao maior tempo até atingir metade de sua saturação, 94 min. Isto mostra uma maior resistência à transferência de massa, e portanto, uma melhor afinidade pelos compostos sulfurados. Sua capacidade adsortiva foi de 2,31 mg S/g CA.

Para a remoção de nitrogênio, as capacidades adsortivas dos dois lotes do CAC3 foram melhores que a capacidade de remoção do enxofre. Destaque para o carvão CAC3 do 2º lote impregnado com a solução de 0,52 M. Este carvão mostrou um tempo maior até metade da sua saturação, 269 min, e também, um maior tempo até 95% de saturação, 1329 min. Com isso, sua capacidade adsortiva foi de 5,61 mg N/g CA, mostrando que o carvão CAC3Cu do 2º lote possui boa afinidade com os compostos nitrogenados.

Realizando a comparação das características físicas dos dois lotes de CAC3 impregnados, foi observado que o 2º lote do carvão apresentou maior quantidade de cobre depositada nos poros, devido ao menor volume de poros, 0,5 cm³/g, em relação ao 1º lote, que foi de 0,9183 cm³/g. Como o cobre é um agente facilitador para o aumento da quantidade removida dos compostos nitrogenados, o CAC3 do 2º lote impregnado apresentou uma maior capacidade adsortiva destes compostos.

6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Verificar a influência do diâmetro da coluna na capacidade adsortiva do carvão nas duas concentrações de solução de impregnação, no intuito de analisar a dispersão do fluido;
- Estudo de colunas de adsorção em série, para trabalhar a regeneração do carvão em processo contínuo de operação;
- Análise do desempenho do processo do HDS utilizando o diesel pré tratado pela coluna de adsorção;
- Realização da modelagem e simulação de processos para coluna de leito fixo;

REFERÊNCIAS

BAKAR, W. A. W. A., ABU, ALI, R., KADIR, A. A. A., MOKHTAR, W. N. A. W. Effect of transition metal oxides catalysts on oxidative desulfurization of model diesel. *Fuel Processing Technology* v.101, p. 78-84, 2012.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução nº 14**, de 11 de maio de 2012. 2012

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução nº 65**, de 9 de dezembro de 2011. 2011

BU, J., LOH, G., GWIE, C., GUNAWAN, DEWIYANTI, S., TASRIF, M., BORGNA, A. Desulfurization of diesel fuels by selective adsorption on activated carbons: Competitive adsorption of polycyclic aromatic sulfur heterocycles and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemical Engineering Journal* v. 166, n. 1, p. 207-217, 2011.

CERAVOLO, R.A. Avaliação da capacidade adsorptiva de compostos sulfurados do óleo diesel em carvão ativado comercial. 149f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

CHANDRA SRIVASTAVA, V. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. *RSC Advances* v. 2, n. 3, p. 759-783, 2012.

CHEN, Y., ZHANG, F., FANG, Y., ZHU, X., ZHEN, W., WANG, R., MA, J. Phosphotungstic acid containing ionic liquid immobilized on magnetic mesoporous silica rod catalyst for the oxidation of dibenzothiophene with H₂O₂. *Catalysis Communications* v. 38, p. 54-58, 2013.

DAI, W., HU, J., ZHOU, L., LI, S., HU, X., HUANG, H. Removal of Dibenzothiophene with Composite Adsorbent MOF-5/Cu(I). *Energy & Fuels* v. 27, n. 2, p. 816-821, 2013.

DUARTE, F. A., MELLO, P. A., BIZZI, C. A., NUNES, M. A. G., MOREIRA, E. M., ALENCAR, M. S., MOTTA, H. N., DRESSLER, V. L. e FLORES, E. M. M. Sulfur removal from hydrotreated petroleum fractions using ultrasound-assisted oxidative desulfurization process. *Fuel* v. 90, p. 2158-2164, 2011.

ETEMADI, O. e YEN, T. F. Surface characterization of adsorbents in ultrasound-assisted oxidative desulfurization process of fossil fuels. *J Colloid Interface Sci* v. 313, n. 1, p. 18-25, 2007.

FANG, H.-b., ZHAO, J., FANG, Y., HUANG, J. e WANG, Y. Selective oxidation of hydrogen sulfide to sulfur over activated carbon-supported metal oxides. *Fuel* v. 108, p. 143-148, 2013.

GUO, J. e LUA, A. C. Effect of surface chemistry on gas-phase adsorption by activated carbon prepared from oil-palm stone with pre-impregnation. *Separation and Purification Technology* v. 18, p. 47-55, 2000.

HANSMEIER, A. R., MEINDERSMA, G. W., HAAN, A. B. Desulfurization and denitrogenation of gasoline and diesel fuels by means of ionic liquids. *Green Chemistry* v. 13, n. 7, p. 1907, 2011.

HERNANDEZ, S. P.; FINO, D.; RUSSO, N. High performance sorbents for diesel oil desulfurization. *Chemical Engineering Science* v. 65, n. 1, p. 603-609, 2010.

KIM, K.-s., PARK, S. H., PARK, K. T., CHUN, B., KIM, S. H. Removal of sulfur compounds in FCC raw C4 using activated carbon impregnated with CuCl and PdCl₂. *Korean Journal of Chemical Engineering* v. 27, n. 2, p. 624-631, 2010.

KOLTAI, T. M., M., GUEVARA, A., SHULZ, E., LEMAIRE, M., BACAUD, R., VRINAT, M. Comparative inhibiting effect of polycondensed aromatics and nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of alkyldibenzothiophenes. *Applied Catalysis A: General* v. 231, p. 253-261, 2002.

LAGOS, G., GARCIA, R., AGUDO, A. L., YATES, M., FIERRO, J. L. G., GIL, F. J., ESCALONA, N. Characterisation and reactivity of Re/carbon catalysts in hydrodesulphurisation of dibenzothiophene: Effect of textural and chemical properties of support. *Applied Catalysis A: General* v. 358, n. 1, p. 26-31, 2009.

LARRUBIA, M. A., ALEJANDRE, A. G., RAMIREZ, J., BUSCA, G. A FT-IR study of the adsorption of indole, carbazole, benzothiophene, dibenzothiophene and 4,6-dibenzothiophene over solid adsorbents and catalysts. *Applied Catalysis A: General* v. 224, p. 167-178, 2002.

LEE, Y.-W. e PARK, J.-W. Adsorption Characteristics of SO₂ on activated carbon prepared from coconut shell with potassium hydroxide activation. *Environ. Sci. Technol.* v. 36, p. 1086-1092, 2002.

LEVASSEUR, B., GONZALEZ, L., ROSSIN, J. A., BANDOSZ, T. J. Effect of reduction treatment on copper modified activated carbons on NO(x) adsorption at room temperature. *Langmuir* v. 27, n. 9, p. 5354-5365, 2011.

LI, J., LIU, X., CAO, C., GUO, J., PAN, Z. Silica-gel Supported V Complexes: Preparation, Characterization and Catalytic Oxidative Desulfurization. *Chinese Journal of Chemical Engineering* v. 21, n. 8, p. 860-866, 2013.

LIMA, L. S. d., ARAUJO, M. D. M., QUINAIA, S. P., MIGLIORINE, D. W., GARCIA, J. R. Adsorption modeling of Cr, Cd and Cu activated carbon of different origins by using fractional factorial design. *Chemical Engineering Journal* v. 166, p. 881-889, 2011.

MATHIEU, Y., TZANIS, L., SOULARD, M., PATARIN, J., VIERLING, M., MOLIERE, M. Adsorption of SO_x by oxide materials: A review. *Fuel Processing Technology* v. 114, p. 81-100, 2013.

McCABE, W. L., JULIAN, C., SMITH, P. H., *Unit Operations of Chemical Engineering*. McGraw-Hill International Editions, 1993.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA: Balanço Energético Nacional 2013, disponível em: <<https://ben.epe.gov.br/default.aspx>>. Acesso em 08/11/2013.

MOOSAVI, E. S., DASTGHEIB, S. A., KARIMZADEH, R. Adsorption of Thiophenic Compounds from Model Diesel Fuel Using Copper and Nickel Impregnated Activated Carbons. *Energies* v. 5, n. 12, p. 4233-4250, 2012.

NGAMCHARUSSRIVICHAI, C., CHATRATANANON, C., NUNTANG, S., PRASASSARAKICH, P. Adsorptive removal of thiophene and benzothiophene over zeolites from Mae Moh coal fly ash. *Fuel* v. 87, n. 10-11, p. 2347-2351, 2008.

PARK, J. G., KO, C. H., YI, K. B., PARK, J., HAN, S., CHO, S., KIM, J. Reactive adsorption of sulfur compounds in diesel on nickel supported on mesoporous silica. *Applied Catalysis B: Environmental* v. 81, n. 3-4, p. 244-250, 2008.

PEREIRA, F. A. V. Impregnação de carvão ativado para remoção de enxofre do óleo diesel por adsorção. 165f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

PUNNOOSE, A., SEEHRA, M. S., DUNN, B. C., EYRING, E. M. Characterization of CuCl₂/PdCl₂/Activated Carbon Catalysts for the Synthesis of Diethyl Carbonate. *Energy & Fuels* v. 16, p. 182-188, 2002.

QIONG, T., SONG, L., YING, C., SU, L., JUN, X. Enhanced biodesulfurization of bunker oil by ultrasound pre-treatment with native microbial seeds. *Biochemical Engineering Journal* v. 77, p. 58-65, 2013.

RALPH T. Y. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. New Jersey: Hoboken, 2003.

RICHARD, F., BOITA, T., PEROT, G. Reaction mechanism of 4,6-dimethyldibenzothiophene desulfurization over sulfided NiMoP/Al₂O₃-zeolite catalysts. *Applied Catalysis A: General* v. 320, p. 69-79, 2007.

RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New Brunswick: Fredericton, 1984.

SANO, Y., CHOI, K., KORAI, Y., MOCHIDA, I. Selection and Further Activation of Activated Carbons for Removal of Nitrogen Species in Gas Oil as a Pretreatment for Its Deep Hydrodesulfurization. *Energy & Fuels* v. 18, p. 644-651, 2004a.

SANO, Y., CHOI, K., KORAI, Y., MOCHIDA, I. Effects of nitrogen and refractory sulfur species removal on the deep HDS of gas oil. *Applied Catalysis B: Environmental* v. 53, n. 3, p. 169-174, 2004b.

SANO, Y., CHOI, K., KORAI, Y., MOCHIDA, I. Adsorptive removal of sulfur and nitrogen species from a straight run gas oil over activated carbons for its deep hydrodesulfurization. *Applied Catalysis B: Environmental* v. 49, n. 4, p. 219-225, 2004c.

SANO, Y., CHOI, K., KORAI, Y., MOCHIDA, I. Two-step adsorption process for deep desulfurization of diesel oil. *Fuel* v. 84, n. 7-8, p. 903-910, 2005.

SARDA, K. K., BHANDARI, A., PANT, K. K., JAIN, S. Deep desulfurization of diesel fuel by selective adsorption over Ni/Al₂O₃ and Ni/ZSM-5 extrudates. *Fuel* v. 93, p. 86-91, 2012.

SCHMITT, C. C. Adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel em coluna de carvão ativado. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

SENTORUN-SHALABY, C., MA, X., SONG, C. Preparation of High-Performance Adsorbent from Coal for Adsorptive Denitrogenation of Liquid Hydrocarbon Streams. *Energy & Fuels* v. 27, n. 3, p. 1337-1346, 2013.

SEREDYCH, M., WU, C. T., BRENDER, P., ANIA, C. O., VIX-GUTERL, C., BANDOSZ, T. J. Role of phosphorus in carbon matrix in desulfurization of diesel fuel using adsorption process. *Fuel* v. 92, n. 1, p. 318-326, 2012.

SHAHRIAR, S. A., LIN, H., ZHENG, Y. Adsorptive Denitrogenation and Desulfurization of Diesel Fractions by Mesoporous SBA15-Supported Nickel(II) Phosphide Synthesized through a Novel Approach of Urea Matrix Combustion. *Industrial & Engineering Chemistry Research* v. 51, n. 44, p. 14503-14510, 2012.

SHI, F., HAMMOUD, M., THOMPSON, L. T. Selective adsorption of dibenzothiophene by functionalized metal organic framework sorbents. *Applied Catalysis B: Environmental* v. 103, n. 3-4, p. 261-265, 2011.

SILVA, L. S. Mecanismo da reação de hidrodessulfurização do Tiofeno empregando o método PM6. 107f. Dissertação (Mestrado em Química) – CCEN, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRILL, T. C. Spectrometric identification of organic compounds. 5 ed. New York: Wiley, 1991.

SOLEIMANI, M., BASSI, A., MARGARITIS, A. Biodesulfurization of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels. *Biotechnol Adv* v. 25, n. 6, p. 570-596, 2007.

SPEIGHT, J. G. The desulfurization of heavy oils and residua. 2 ed. New York: Basel, 2000.

SPEIGHT, J. G. Synthetic Fuels Handbook – Properties, Process and Performance. McGraw-Hill, United States of America, 2008.

SUBHAN, F., LIU, B. S., ZHANG, Y., LI, X. G. High desulfurization characteristic of lanthanum loaded mesoporous MCM-41 sorbents for diesel fuel. Fuel Processing Technology v. 97, p. 71-78, 2012.

SUN, F., GAO, J., ZHU, Y., CHEN, G., WU, S., QIN, Y. Adsorption of SO₂ by typical carbonaceous material: a comparative study of carbon nanotubes and activated carbons. Adsorption v. 19, n. 5, p. 959-966, 2013.

United States Patent Application Publication. Al-Shahrani et al. Hydrocarbon Recovery From Sulfones Formed by Oxidative Desulfurization Process. US 2011/0213187 A1. 4 Nov. 2010, 1 Set. 2011.

WANG, J., LIU, L., HAN, L., HU, Y., CHANG, L., BAO, W. Alumina-supported manganese oxide sorbent prepared by sub-critical water impregnation for hot coal gas desulfurization. Fuel Processing Technology v. 110, p. 235-241, 2013.

WEN, J., HAN, X., ZHENG, Y., CHU, W. A critical study on the adsorption of heterocyclic sulfur and nitrogen compounds by activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. Chemical Engineering Journal v. 164, n. 1, p. 29-36, 2010.

XIAO, J., SONG, C., MA, X., LI, Z. Effects of Aromatics, Diesel Additives, Nitrogen Compounds, and Moisture on Adsorptive Desulfurization of Diesel Fuel over Activated Carbon. Industrial & Engineering Chemistry Research v. 51, n. 8, p. 3436-3443, 2012.

XIE, L., FAVRE-REGUILLON, A., PELLET-ROSTAING, S., WANG, X., FU, X., ESTAGER, J., VRINAT, M., LEMAIRE, M. Selective Extration and Identification of Neutral Nitrogen Compounds Contained in Straight-Run Diesel Feed Using Chloride Based Ionic Liquid. Industrial & Engineering Chemistry Research v. 47, p. 8801-8807, 2008.

YAHAYA, G. O., HAMAD, F., BAHAMDAN, A., TAMMANA, V. V. R., HAMAD, E. Z. Supported ionic liquid membrane and liquid–liquid extraction using membrane for removal of sulfur compounds from diesel/crude oil. Fuel Processing Technology v. 113, p. 123-129, 2013.

YAMAMOTO, Y., MATSUZAKI, T., OHDAN, K., OKAMOTO, Y. Structure and Electronic State of PdCl₂-CuCl₂ Catalysts Supported on Activated Carbon. Journal of Catalysis v. 161, p. 577-586, 1996.

YANG, H., CHEN, J., BRIKER, Y., SZYNKARCZUK, R., RING, Z. Effect of nitrogen removal from light cycle oil on the hydrodesulphurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. Catalysis Today v. 109, n. 1-4, p. 16-23, 2005.

YANG, Y., LU, H., YING, P., JIANG, Z., LI, C. Selective dibenzothiophene adsorption on modified activated carbons. *Carbon* v. 45, n. 15, p. 3042-3044, 2007.

YU, C., FAN, X., YU, L., BANDOSZ, T. J., ZHAO, Z., QIU, J. Adsorptive Removal of Thiophenic Compounds from Oils by Activated Carbon Modified with Concentrated Nitric Acid. *Energy & Fuels* v. 27, n. 3, p. 1499-1505, 2013.

ZEUTHEN, P., KNUDSEN, K. G., WHITEHURST, D. D. Organic nitrogen compounds in gas oil blends, their hydrotreated products and the importance to hydrotreatment. *Catalysis Today* v. 65, p. 307-314, 2001.

ZHANG, H., LI, G., JIA, Y., LIU, H. Adsorptive Removal of Nitrogen-Containing Compounds from Fuel. *Journal of Chemical Engineering Data* v. 55, p. 173-177, 2010.

ZHANG, H., SONG, H. Study of Adsorptive Denitrogenation of Diesel Fuel over Mesoporous Molecular Sieves Based on Breakthrough Curves. *Industrial & Engineering Chemistry Research* v. 51, n. 49, p. 16059-16065, 2012.

ZHANG, S., ZHANG, Q., ZHANG, Z. C. Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* v. 43, p. 614-622, 2004.

ZHOU, A., MA, X., SONG, C. Liquid-Phase Adsorption of Multi-Ring Thiophenic Sulfur Compounds on Carbon Materials with Different Surface Properties. *J. Phys. Chem. B* v. 110, p. 4699-4707, 2006.

ZHOU, A., MA, X., SONG, C. Effects of oxidative modification of carbon surface on the adsorption of sulfur compounds in diesel fuel. *Applied Catalysis B: Environmental* v. 87, n. 3-4, p. 190-199, 2009.